



**Etude de l'auto-organisation du copolymère dibloc
biosourcé hautement incompatible :
Maltoheptaose-b-Polystyrène**

Salome Tallegas

► **To cite this version:**

Salome Tallegas. Etude de l'auto-organisation du copolymère dibloc biosourcé hautement incompatible : Maltoheptaose-b-Polystyrène. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2015. Français. NNT : 2015GREAT026 . tel-01216042

HAL Id: tel-01216042

<https://theses.hal.science/tel-01216042>

Submitted on 15 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano Electronique Nano Technologie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Salomé TALLEGAS

Thèse dirigée par **Ahmad BSIESY**
et codirigée par **Redouane BORSALI**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique (LTM)** et du **Centre de Recherche sur les
Macromolécules Végétales (CERMAV)**

dans l'École Doctorale **EEATS**

Etude de l'auto-organisation du copolymère dibloc biosourcé hautement incompatible : Maltoheptaose-*b*-Polystyrène

Thèse soutenue publiquement le « **3 avril 2015** »,
devant le jury composé de :

Mr Eric SAINT-AMAN

Professeur à l'Université Joseph Fourier (Président)

Mr Jean-François GERARD

Professeur à l'INSA Lyon (Rapporteur)

Mr Sébastien LECOMMANDOUX

Professeur à l'ENSCP (Rapporteur)

Mr Redouane BORSALI

Directeur de recherche au CERMAV (Co-Directeur)

Mr Ahmad BSIESY

Professeur à l'UJF (Directeur, Invité)



REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury, Eric Saint-Aman, Jean-François Gérard et Sébastien Lecommandoux, pour avoir examiné cette thèse et apprécié le travail réalisé.

Je voudrais remercier mes deux directeurs de thèse Ahmad Bsiesy et Redouane Borsali, qui ont offert à une pure physicienne l'opportunité de travailler sur un projet à l'interface entre physique et chimie. Cette immersion au sein de ces deux disciplines a été un grand enrichissement. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir offert la liberté de mener à bien ce projet.

Je voudrais adresser de sincères remerciements à Cyrille Rochas dont le chemin a croisé le mien au cours de ce travail. Cyrille, merci d'avoir prêté une oreille attentive à toutes mes idées et à toutes mes questions. Merci pour ta disponibilité et pour nos discussions qui m'ont enrichie et portée pendant ces trois années.

Je voudrais maintenant remercier deux personnes extérieures au projet de recherche initial et qui m'ont apporté une aide cruciale. Je souhaite donc remercier Liliane Guerente qui m'a ouvert grand les portes de son laboratoire au DCM et qui a tout mis en œuvre pour que je puisse réaliser les mesures par QCM-D. Je souhaite aussi remercier Mireille Maret du SIMAP sans qui les mesures GISAXS seraient restées un mystère. Merci infiniment.

Je tiens également à remercier les équipes des deux laboratoires, le LTM et le CERMAV qui malgré mes déplacements incessants entre les deux laboratoires m'ont accueilli comme un membre à part entière de leurs équipes. Merci pour votre aide.

Je souhaite remercier mes amis qui ont été les témoins privilégiés de cette aventure. Merci pour votre soutien et vos encouragements au quotidien pendant ces trois ans.

Je remercie également ma famille pour leur soutien et leur confiance illimités.

LISTE DES ABREVIATIONS

[Xxx 00] : Référence bibliographique avec les trois premières lettres du nom du premier auteur accompagné de la date de publication.

AFM : Microscopie à force atomique.

BCC : Cubique centré.

GISAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante.

HEX : Hexagonal.

QCM-D : Micro-balance à quartz avec mesure de dissipation.

LAM : Lamellaire.

MH / Mal 7 : Maltoheptaose.

Mal 18 : Maltooctodecaose.

PDMS : Polydiméthylsiloxane.

PEO : Poly(oxyde d'éthylène).

PI : Polyisoprène.

PLA : Polylactide.

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle.

PS : Polystyrène.

RPA : Approximation de la phase désordonnée.

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles.

SVA : Recuit sous vapeur de solvant.

T_d : Température de dégradation.

T_g : Température de transition vitreuse.

THF : Tétrahydrofuran.

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	3
Introduction générale.....	6
CHAPITRE I.	8
INTRODUCTION AUX SYSTEMES DE COPOLYMERES A BLOCS ET PRESENTATION DU COPOLYMERE A BLOCS MH-<i>b</i>-PS	
CONTEXTE GENERAL.....	9
1. LES COPOLYMERES A BLOCS	
1.1. Principe général de l'auto-organisation des copolymères à blocs.....	10
1.2. Cas des copolymères flexibles, dit « coil-coil ».....	16
2. VERS LES COPOLYMERES A BLOCS FORTEMENT INCOMPATIBLES DIT « HIGH- χ »	
2.1. Enjeux de l'auto-organisation à haute résolution des copolymères à blocs.....	22
2.2. Présentation du copolymère high- χ , le MH- <i>b</i> -PS.....	25
CHAPITRE II.	33
ETUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DU MH-<i>b</i>-PS PAR RECUIT THERMIQUE ET PAR RECUIT SOUS VAPEUR DE SOLVANT	
INTRODUCTION.....	34
1. PREPARATION ET METHODE DE CARACTERISATION DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS	
1.1. Préparation des films minces pour le traitement de recuit et pour l'imagerie par AFM	35
1.2. Caractérisation par mesure SAXS.....	36
2. AUTO-ORGANISATION DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS	
2.1. Auto-organisation des films de MH- <i>b</i> -PS par recuit thermique.....	40
2.2. Auto-organisation des films de MH- <i>b</i> -PS par recuit sous solvant.....	46
3. ETUDE DE L'AUTO-ORGANISATION DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS AU COURS DU TEMPS	
3.1. Cas du recuit thermique.....	60
3.2. Cas du recuit sous vapeur de solvant.....	65
4. CONCLUSION.....	67
CHAPITRE III.	69
ETUDE PAR GISAXS DE LA MORPHOLOGIE DES FILMS MINCES DE MH-<i>b</i>-PS AUTO-ORGANISES PAR RECUIT SOUS VAPEUR DE SOLVANT	
INTRODUCTION.....	70
1. PRINCIPE DE LA MESURE GISAXS	
1.1. Dispositif expérimental.....	71
1.2. Correction des données.....	72

2.	ORGANISATION DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS DÉTERMINÉE PAR GISAXS	
2.1.	<i>Cas de l'organisation « cylindrique horizontale »</i>	76
2.2.	<i>Cas de l'organisation « sphérique »</i>	86
3.	CONCLUSION.....	96

CHAPITRE IV. 98

ÉTUDE DE L'ABSORPTION DU SOLVANT PAR LES FILMS MINCES DE MH-*b*-PS AU COURS DU RECUIT SOUS VAPEUR DE SOLVANT

	INTRODUCTION.....	99
1.	CARACTÉRISATION DE L'ABSORPTION DU SOLVANT AU COURS DU RECUIT SOUS SOLVANT PAR QCM-D	
1.1.	<i>Principe de la mesure par QCM-D</i>	101
1.2.	<i>Étude de l'absorption du film de MH-<i>b</i>-PS au cours du temps</i>	105
1.3.	<i>Effet de la composition de la vapeur du solvant les films de MH-<i>b</i>-PS</i>	109
2.	AUTO-ORGANISATION DU MH- <i>b</i> -PS EN SOLUTION	
2.1.	<i>Capacité d'auto-organisation du MH-<i>b</i>-PS en solution</i>	117
2.2.	<i>Quantification du volume de solvant absorbé par le MH-<i>b</i>-PS</i>	120
3.	CONCLUSION.....	123

CHAPITRE V. 125

ÉTUDE DU COPOLYMÈRE MH-*b*-PS EN SOLUTION

	INTRODUCTION.....	126
1.	ÉTUDE DES SOLUTIONS DE MH- <i>b</i> -PS PAR RAYON-X DANS LE BUT D'ESTIMER LE PARAMÈTRE D'INCOMPATIBILITÉ X DU COPOLYMÈRE	
1.1.	<i>Modèle du trou de corrélation</i>	127
1.2.	<i>Caractérisation des solutions de MH-<i>b</i>-PS par SAXS</i>	130
2.	ÉTUDE DE LA STRUCTURE DES SOLUTIONS DE MH- <i>b</i> -PS	
2.1.	<i>Modélisation de la structure des solutions</i>	134
2.2.	<i>Morphologie des structures sphériques de MH-<i>b</i>-PS en solution</i>	143
3.	CAS DES SOLUTIONS DE MH- <i>b</i> -PS FORTEMENT CONCENTRÉES	
3.1.	<i>Application du modèle du trou de corrélation dans le cas des solutions fortement concentrées</i>	150
3.2.	<i>Discussion</i>	154
4.	CONCLUSION.....	155

CHAPITRE VI.	157
TRANSITION SPHERIQUE CYLINDRIQUE ET EFFET DE LA LONGUEUR DES CHAINES SUR LA MORPHOLOGIE DE LA PHASE ORGANISEE DU MH-<i>b</i>-PS	
INTRODUCTION.....	158
1. MECANISME D’AUTO-ORGANISATION DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS	
1.1. <i>Organisation sphérique</i>	159
1.2. <i>Organisation cylindrique</i>	162
1.3. <i>Conclusion</i>	169
2. EFFET DU CHANGEMENT DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE DE MH SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS AUTO-ORGANISES	
2.1. <i>Morphologie des films de MH-<i>b</i>-PS auto-organisés</i>	170
2.2. <i>Lien entre longueur de la chaîne et dimension du domaine de MH</i>	173
3. EFFET DU CHANGEMENT DE LA LONGUEUR DE LA CHAINE DE PS SUR LA MORPHOLOGIE DES FILMS DE MH- <i>b</i> -PS AUTO-ORGANISES	
3.1. <i>Morphologie des films de MH-<i>b</i>-PS auto-organisés</i>	176
3.2. <i>Modèle asymétrique de la chaîne de PS au sein d’un copolymère amphiphile</i>	180
4. CONCLUSION.....	184
Conclusion générale	186
Perspectives	188

Introduction générale

Ce travail de thèse réalisé en collaboration entre le CERMAV (Centre de recherche sur les macromolécules végétales) et le LTM (Laboratoire des technologies de la microélectronique) sera consacré à l'étude du phénomène d'auto-organisation du copolymère dibloc, le maltoheptaose-*b*-polystyrène (MH-*b*-PS).

Ce copolymère dit « naturel-*b*-synthétique » a été synthétisé au CERMAV pour la première fois par K. Aissou et al. en 2011 [Ais 11]. Il s'agit de l'assemblage d'un oligosaccharide, le maltoheptaose (MH) de la famille des amyloses avec un polymère synthétique, le polystyrène (PS). Cet assemblage est la voie originale proposée par le CERMAV pour réaliser des copolymères à blocs fortement incompatibles. La forte répulsion entre un bloc hydrophile, le MH et un bloc hydrophobe, le PS, couplée à des effets stériques dus à l'opposition entre la structure rigide dite « rod » du MH et la structure souple dite « coil » du PS devrait permettre une augmentation drastique de l'incompatibilité entre les blocs du copolymère. Cette augmentation de l'incompatibilité des copolymères est une condition sine qua non pour réaliser l'auto-organisation de copolymères à chaînes courtes permettant d'obtenir une périodicité du motif du copolymère de la dizaine de nanomètres. A cette condition seulement, les copolymères à blocs pourront offrir une alternative intéressante pour des procédés industriels.

Les difficultés liées à la synthèse de tels copolymères fortement incompatibles ont été résolues au sein du CERMAV et des voies de synthèses ont été établies. Actuellement, des synthèses alternatives sont en développement afin de répondre au mieux aux exigences des applications industrielles. Cependant, une fois le produit synthétisé, il est nécessaire de vérifier ses capacités d'auto-organisation, d'étudier son mécanisme d'auto-organisation et de mettre en évidence les propriétés spécifiques d'auto-organisation qui pourraient découler de cet assemblage inédit de polymères ainsi que d'identifier des voies d'amélioration pour une prochaine génération. Ce travail de thèse constitue la première étude approfondie de l'auto-organisation sous forme de film de ce type de copolymère dit « naturel-*b*-synthétique » au travers d'un des premiers systèmes synthétisé au CERMAV, le MH-*b*-PS. L'étude réalisée sur ce copolymère sera présentée au travers des six chapitres suivants :

Le **chapitre I** propose une introduction générale au phénomène d'auto-organisation des copolymères à blocs. Les enjeux technologiques du développement des copolymères à blocs à haute résolution seront présentés. Puis, nous présenterons le système de copolymère étudié au cours de ce manuscrit, le MH-*b*-PS.

Le **chapitre II** sera consacré à l'étude des capacités d'auto-organisation du MH-*b*-PS. Les résultats d'auto-organisation du MH-*b*-PS par recuit thermique et par recuit sous vapeur de solvant seront présentés et comparés. Dans ce premier chapitre expérimental, l'étude de l'organisation des films de MH-*b*-PS sera réalisée par AFM et par SAXS.

Dans le **chapitre III**, la morphologie des films minces de MH-*b*-PS sera étudiée par mesure GISAXS. Cette étude permettra de caractériser l'effet de la composition du solvant sur la nature de l'organisation des films minces de MH-*b*-PS au cours du traitement sous vapeur de solvant.

Puis, le **chapitre IV** présentera une approche originale de caractérisation du traitement sous vapeur de solvant en mettant en oeuvre des mesures par QCM-D afin de mesurer l'absorption de solvant par les films de MH-*b*-PS au cours du traitement sous vapeur de solvant. Nous verrons que ces mesures se révéleront riches en informations pour comprendre l'action du traitement sous vapeur de solvant sur l'organisation des films ainsi que pour identifier la nature des films.

Le **Chapitre V** abordera l'étude en solution du MH-*b*-PS, nous verrons que l'augmentation de la concentration en solution du MH-*b*-PS aboutit à l'établissement d'une organisation du copolymère du type cristal liquide. L'étude de la structure du MH-*b*-PS en solution sera détaillée ainsi que la tentative d'estimation de la valeur du paramètre d'incompatibilité χ du copolymère.

Finalement, dans le **chapitre VI** nous proposerons un mécanisme de transition entre la morphologie sphérique et la morphologie cylindrique des films de MH-*b*-PS. Puis dans un deuxième temps nous aborderons l'influence de la longueur des chaînes de MH et de PS sur la morphologie des films de MH-*b*-PS.

Chapitre I :

Introduction aux systèmes de copolymères à blocs et présentation du copolymère à blocs MH-*b*-PS

Contexte général

L'étude des films auto-organisés de copolymères à blocs dans le but de générer des films minces nanostructurés a débutée dans les années 90 avec les travaux de Mansky et al. [Man 95] et Park et al. [Par 97] qui ont proposé pour la première fois d'exploiter les capacités d'auto-organisation de ces films dans le cadre d'applications technologiques. Puis, au cours de cette dernière décennie, les progrès majeurs réalisés au niveau du contrôle de la morphologie des copolymères auto-organisés ainsi que la réduction drastique de la durée d'établissement de l'auto-organisation ont rendu de plus en plus prometteurs ces systèmes pour des d'applications industrielles dans les domaines de la biologie, la microfluidique, le magnétisme, le photovoltaïsme mais aussi la microélectronique. En effet, les copolymères à blocs permettent de créer des réseaux utilisables directement ou bien transférables vers un substrat sous jacent afin de le structurer suivant le motif formé par le copolymère. Bien sûr, cette méthode de structuration des matériaux par le biais de copolymères possède des inconvénients majeurs par rapport aux techniques de lithographie actuellement largement utilisées pour structurer les matériaux. En effet, contrairement aux techniques de lithographie, les copolymères sont beaucoup moins flexibles puisqu'ils permettent actuellement de transférer seulement des motifs de formes simples tels que des cercles ou des lignes pour former au sein du substrat des colonnes ou bien des tranchées.

Cependant, la course à la réduction des tailles des systèmes entamée dans tous les domaines de la recherche scientifique dans le but d'augmenter l'efficacité des produits et de réduire l'encombrement des objets se heurte aujourd'hui à un obstacle majeur puisque que les techniques de structuration des matériaux par lithographie utilisées jusqu'à présent atteignent leur limite intrinsèque de résolution. Les lithographies conventionnelles utilisées dans le domaine industriel de production de masse repose sur une exposition par rayonnement UV d'une résine photosensible à travers un masque sur lequel sont dessinés les motifs à transférer. Cependant, le phénomène de diffraction du faisceau lumineux incident par les motifs limite la dimension minimum qu'il est possible de transférer. Actuellement, les technologies de lithographie optique les plus avancées ont permis d'atteindre une taille de motif de 20 nm environ. Des techniques alternatives ont été développées pour passer cette limite comme la lithographie par extrême UV ou la lithographie par faisceau d'électron mais malgré les investissements réalisés, ces techniques font face à des difficultés technologiques et à des coût très élevés. C'est dans ce contexte que les copolymères à blocs pourraient se révéler être une alternative intéressante et à bas coût pour réaliser la structuration de matériaux à l'échelle sub-20 nm puisque la taille des domaines dans le cas des copolymères dépend uniquement de la longueur de la chaîne du copolymère.

La prise de conscience de cet enjeu technologique majeur a entraîné l'explosion des études sur les copolymères à blocs qui visent à trouver d'une part, des techniques permettant de contrôler la morphologie de ces systèmes afin d'apporter de la flexibilité dans leur utilisation et de trouver d'autre part, des systèmes satisfaisant aux exigences d'une résolution sub-20 nm. Parmi les défis à relever, l'obtention de systèmes de copolymères suffisamment résolus demeure donc un élément essentiel pour que cette technique puisse offrir une réelle alternative à la lithographie électronique et répondre aux besoins technologiques des années à venir. C'est à ce deuxième enjeu de recherche de la haute résolution que ce travail de thèse sur le copolymère dibloc maltoheptaose-*b*-polystyrène va essayer de répondre en proposant un copolymère capable de s'auto-organiser à l'échelle de la dizaine de nanomètres grâce à l'association d'un bloc synthétique et d'un bloc saccharidique.

1. Les copolymères à blocs

1.1. Principe général de l'auto-organisation des copolymères à blocs

1.1.1. Définition d'un copolymère à blocs

Un homopolymère est un polymère formé par la répétition d'un même motif (monomère). Lorsque plusieurs types de monomères sont réunis dans la même macromolécule, on parle alors de copolymère. L'association par liaison covalente de deux types d'homopolymères de nature chimique différente peut donner naissance à trois configurations pour le copolymère : alternée, à blocs ou statistique (figure I.1). Ces copolymères peuvent adopter un agencement linéaire mais aussi greffé ou en étoile par exemple. Notre étude sera consacrée aux copolymères à blocs linéaires présentant deux types de blocs A et B, conventionnellement noté A-*b*-B.

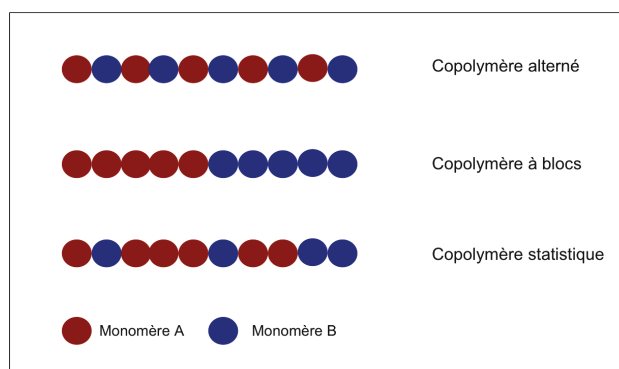


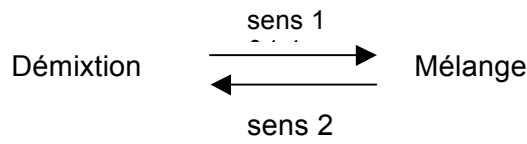
Figure I.1. Représentation schématique des 3 types de copolymères.

1.1.2. Origine de la séparation des phases

La minimisation de l'enthalpie libre du copolymère provoque, au sein du système une séparation des phases sous forme de nanodomaines entre les blocs du copolymère de composition chimique différente. La taille des nanodomaines est le résultat de la minimisation de l'énergie libre du système qui doit prendre en compte deux effets antagonistes :

- i. La minimisation de l'enthalpie libre qui a tendance à vouloir créer des domaines dont la taille est la plus grande possible afin de réduire le contact entre les deux blocs A et B de nature chimique différente.
- ii. La maximisation de l'entropie du système qui tend à augmenter le désordre du système en formant des domaines les plus petits possibles.

La solution formée par le copolymère diblocs A-*b*-B peut être vue thermodynamiquement comme le mélange de deux blocs de nature chimique différente, le bloc A et le bloc B. La stabilité thermodynamique du mélange est déterminée par la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m dont le signe caractérisera le sens d'évolution privilégié de la réaction :



Autrement dit, ΔG_m représente la différence de stabilité entre le système homogène (le mélange) et le système hétérogène (la séparation des phases) dans les conditions données.

Nous savons, que tout système libre évolue spontanément vers la minimisation de son énergie i.e., vers la minimisation de son énergie libre G . Mais aussi, que tout système thermodynamique évolue spontanément vers un état maximum de « désordre », i.e., vers la maximisation de son entropie S .

L'étude thermodynamique de la stabilité du mélange de copolymères à bloc A-*b*-B nécessite l'analyse de la variation de l'énergie libre ΔG_m à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (1)$$

L'indice « m » représente le mélange et l'indice « d » la phase de démixtion.

Avec, $\Delta G_m = G_m - G_d$, est la variation de l'énergie libre,

$\Delta H_m = H_m - H_d$, est la variation de l'enthalpie libre et

$\Delta S_m = S_m - S_d$, est la variation de l'entropie.

Le tableau suivant donne les deux possibilités d'évolution de ΔG_m et les conséquences sur la stabilité du mélange de copolymères.

Signe de ΔG_m	Si $\Delta G_m < 0$	Si $\Delta G_m > 0$
Sens d'évolution	$G_m - G_d < 0$ Evolution vers G_{\min} donc vers le mélange des phases	$G_m - G_d > 0$ Evolution vers la démixtion des phases

Or, selon le deuxième principe de la thermodynamique, ΔS_m doit être positive. Donc d'après la relation (1), le signe de ΔG_m donnant l'état d'avancement du système (mélange ou démixtion) sera déterminé par le signe de ΔH_m et sa valeur comparée à $T\Delta S_m$. Ainsi, deux cas peuvent être envisagés :

- Si $\Delta H_m < 0$: c'est le sens (1) de la réaction qui sera privilégié, i.e. le mélange.
- Si $\Delta H_m > 0$: - et $\Delta H_m < T \Delta S_m$ alors $G_m - G_d < 0$, donc c'est le mélange des phases qui sera privilégié.
 - et $\Delta H_m > T \Delta S_m$ alors $G_m - G_d > 0$, donc c'est la démixtion des phases qui sera privilégiée.

La solution de copolymères se trouvera donc en situation de démixtion lorsque les deux conditions suivantes seront réunies :

- $\Delta H_m > 0$ (i.e. $H_m > H_d$)
- et $\Delta H_m > T \Delta S_m$

Rôle de l'Enthalpie :

La variation de l'enthalpie libre ΔH_m , est proportionnelle au paramètre de Flory-Huggins, χ_{AB} . Ce paramètre traduit la variation d'énergie du système causée par l'interaction dipolaire entre les deux blocs A et B de nature chimique différente. La relation est donnée par l'expression [Mul 95] :

$$\chi_{AB} = \frac{1}{k_B T} \left[\epsilon_{AB} - \frac{(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})}{2} \right] \quad (2)$$

Où k_B est la constante de Boltzman, ϵ_{AA} et ϵ_{BB} les énergies d'interactions dipolaires respectives des monomères A et B entre eux et ϵ_{AB} l'énergie d'interaction dipolaire entre le monomère A et le monomère B. Il s'agit d'interactions du type Van der Waals.

Par conséquent, la relation (2) montre que la première condition $\Delta H_m > 0$ nécessaire pour obtenir la démixtion, correspond à une situation où la répulsion entre les deux monomères de nature chimique différente est plus forte que l'attraction entre les monomères identiques.

Rôle de l'Entropie :

En induisant la séparation des phases, l'enthalpie va entraîner la diminution forcée de l'entropie car le système va évoluer vers un état plus ordonné. Deux phénomènes sont à l'origine de cette augmentation de l'ordre :

- i. La création de phases distinctes, l'une composée des monomères A et l'autre des monomères B qui entraîne la diminution des contacts entre les monomères chimiquement différents et le regroupement des points de jonction entre les blocs A et B selon une zone interfaciale. Il s'agit de l'entropie d'interface, S_{int} .
- ii. Le regroupement des chaînes à l'intérieur des phases qui entraîne une réorganisation de la configuration des chaînes de polymères pour satisfaire à la géométrie des domaines. Il s'agit de l'entropie de configuration ou de confinement, S_{conf} .

Ce sont ces deux composantes de l'entropie qui empêchent la démixtion du système tant que ΔH_m est trop faible. Une fois que ΔH_m est suffisamment important i.e. : $\Delta H_m > T \Delta S_m$ (2^{ème} condition de démixtion), le gain d'enthalpie devient plus important que la perte d'entropie liée à S_{int} et S_{conf} ce qui entraîne la démixtion du système.

Dans les conditions où la démixtion des deux phases a lieu, cela signifie que les interactions répulsives du type AB ont pris le dessus sur les interactions attractives AA et BB entre chaînes identiques ainsi que sur l'entropie, qui a tendance à privilégier un mélange homogène.

Le système va alors évoluer de manière à atteindre un état d'équilibre où $\Delta G_m = 0$. En partant de $\Delta G_m > 0$, le système va évoluer jusqu'à ce que la perte d'entropie compense énergétiquement le gain d'enthalpie. Le système atteint l'équilibre lorsque :

$$\Delta H_m = T (\Delta S_{m_{conf}} + \Delta S_{m_{int}}).$$

Dans le cas d'un mélange où les blocs A et B ne seraient pas reliés, les dimensions caractéristiques des phases seraient fixées uniquement par la valeur de ΔH_m . Ainsi, plus ΔH_m sera grand, plus l'entropie diminuera et plus le système tendra vers une séparation des phases de plus en plus macroscopique.

Dans le cas des copolymères à blocs, l'existence d'une liaison covalente entre les blocs A et B limite la séparation de phase du système à une échelle nanoscopique même dans les conditions maximale d'incompatibilité des blocs.

Le degré d'incompatibilité des chaînes est défini par le produit [Mat 96] :

$$\chi_{AB} N$$

où N représente le degré de polymérisation du copolymère.

Cette relation montre que le degré de séparation des phases du système est proportionnel au paramètre de Flory-Huggins qui caractérise la force de répulsion entre les chaînes de nature différente, et à la longueur des chaînes car plus les chaînes de copolymères sont longues plus l'entropie du système diminue.

1.1.3. Origine de la morphologie des phases

Alors que le paramètre $\chi_{AB}N$ détermine le seuil de séparation des deux blocs des copolymères, c'est un autre paramètre qui détermine la morphologie des phases. Il s'agit de la fraction volumique f du bloc de copolymère, définie par la formule suivante :

$$f = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B}$$

où N_i est le degré de polymérisation de la chaîne i ($i = A$ ou B) et v_i le volume du monomère i ($i = A$ et B) défini par :

$$v_i = \frac{M_i}{dN_i}$$

M_i est le poids moléculaire d'une chaîne composée de monomère i et d représente la densité du monomère i .

La morphologie des phases organisées est une conséquence du principe de minimisation de l'énergie du système. Ainsi, plus la fraction volumique f est différente de 0.5 (valeur d'équilibre en volume entre les deux polymères), plus l'interface entre les deux phases doit se courber pour minimiser l'énergie de tension superficielle entre les blocs A et B . Ces considérations énergétiques expliquent le passage successif entre les phases sphériques (S) organisées suivant un réseau cubique centré, les phases cylindriques (C) organisées suivant un réseau hexagonal, gyroïdes (G) et lamellaires (L) lorsque f tend vers 0.5. Ces morphologies sont représentées schématiquement par la figure I.2 en fonction du paramètre f . On note que lorsque l'on dépasse la valeur de 0,5 on obtient des morphologies avec « inversion » des deux phases.

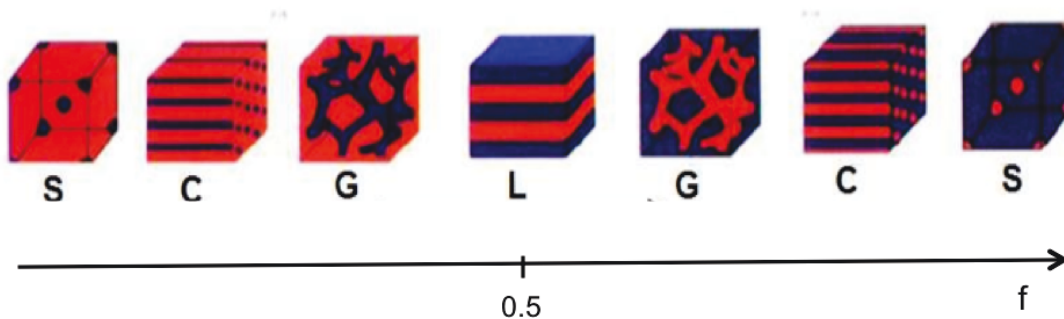


Figure I.2 : Représentation schématique des morphologies des phases séparées de copolymères diblocs en fonction de la fraction volumique f du bloc minoritaire.

1.2. Cas des copolymères flexibles, dit « coil-coil »

1.2.1. Mécanisme de formation de la phase ordonnée et diagramme de phases

Dans cette partie, nous allons nous intéresser plus précisément au cas des copolymères diblocs constitués de deux blocs flexibles. Un bloc est dit flexible lorsqu'il adopte une configuration de pelote statistique. Il s'agit de la catégorie de copolymères diblocs, qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études et donc sur lesquels les connaissances sont les plus avancées, parmi ces copolymères de référence, le PS-*b*-PMMA (polystyrène-*b*-polyméthylméthacrylate), PE-*b*-PEO (polyéthylène-*b*-polyéthylène oxyde), PS-*b*-PI (polystyrène-*b*-polyisoprène), etc ...

Le mécanisme d'auto-organisation établi pour ce type de copolymère est un mécanisme basé sur la ségrégation progressive des chaînes du copolymère dibloc en fonction de la valeur du degré d'incompatibilité, $\chi_{AB}N$. Les régimes successifs aboutissant à l'organisation du copolymère sont décrits en figure I.3.

Dans un premier temps, l'étude des conditions énergétiques permettant d'obtenir la démixtion et donc l'organisation des phases a montré que la séparation de phase pour un copolymère « coil-coil » est obtenue lorsque la condition :

$$\chi_{AB} \geq 10,5 \text{ est satisfaite (cas où } f = 0,5).$$

Cette valeur de 10.5 est estimée comme étant la valeur limite de ségrégation requise pour transformer le mélange de copolymères en nano-domaines séparés [Lei 80].

Pour $\chi_{AB} < 10,5$, le système se trouve dans un état désordonné de composition uniforme, la fonction de densité est donc constante en tout point du système. Cet état est stable lorsque la répulsion entre les blocs de nature différente est faible. Dans cet état, le rayon de giration des chaînes suit une statistique gaussienne.

Par la suite, l'augmentation de $\chi_{AB}N$, provoque une première transition dans le système nommée GST (Gaussian-to-Stretched Transition). Cette transition correspond à un étirement des chaînes sous l'effet de la répulsion. Elle a été observée expérimentalement pour $\chi_{AB}N = 6$ par [Ros 95, Alm 90]. A ce stade, la fonction de densité demeure toujours uniforme.

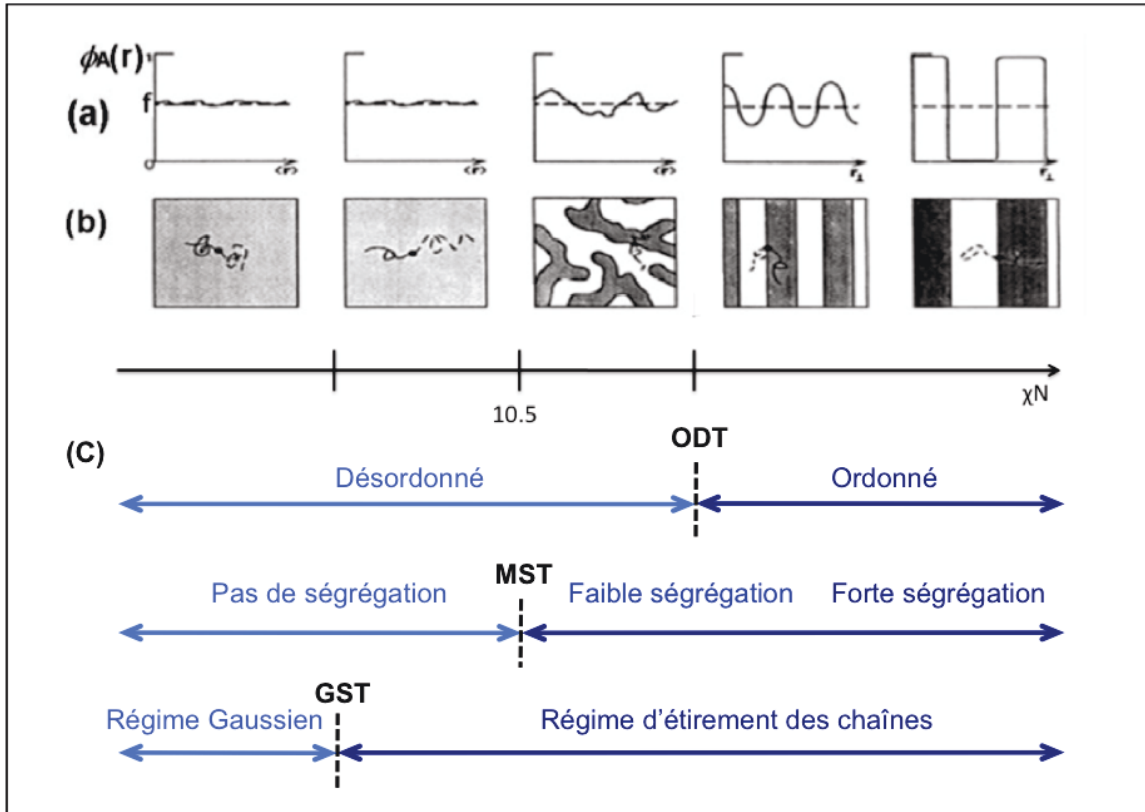


Figure I.3. Illustration des cinq régimes de ségrégation des chaînes diblocs : (a) Profil de la fonction densité des segments A, $\Phi_A(r)$ en fonction de la distance $\langle r \rangle$ dans la direction perpendiculaire aux domaines formés. (b) Structures formées dans le système et (c) Définition des différents régimes et des transitions en fonction de $\chi_{AB}N$ [Ros 95].

En continuant d'augmenter $\chi_{AB}N$, l'incompatibilité entre les blocs devient suffisante pour provoquer une microséparation de phase pour la valeur $\chi_{AB}N = 10,5$ (cas $f = 0,5$). Cette transition de phase, la MST (Micro Separation Transition) marque le début des fluctuations de la fonction de densité. Des études antérieures [Sak 98, Sot 03] ont établie à partir de l'étude du système PS-*b*-PI que la transition entre un système désordonné et un système ordonné se réalisait en deux étapes. Au cours de la première étape, la phase désordonnée se modifie de manière continue pour former une structure de sphères désordonnées ou 3D-bicontinue (structure de tubes interconnectés ayant une symétrie gyroïde), il s'agit d'une étape de décomposition spinodale qui a lieu à la transition de microséparation de phase (MST). Dans un deuxième temps, la phase finale ordonnée sera obtenue par nucléation-croissance [Fre 87] à partir de la phase désordonnée lors de la transition ordre-désordre (ODT).

Le diagramme de phase est une représentation en deux dimensions des configurations acquises par le copolymère en fonction de la valeur du paramètre d'incompatibilité et de sa fraction

volumique. La figure I.4 présente le diagramme de phase expérimental et théorique d'un système « coil-coil », le PS-*b*-PI.

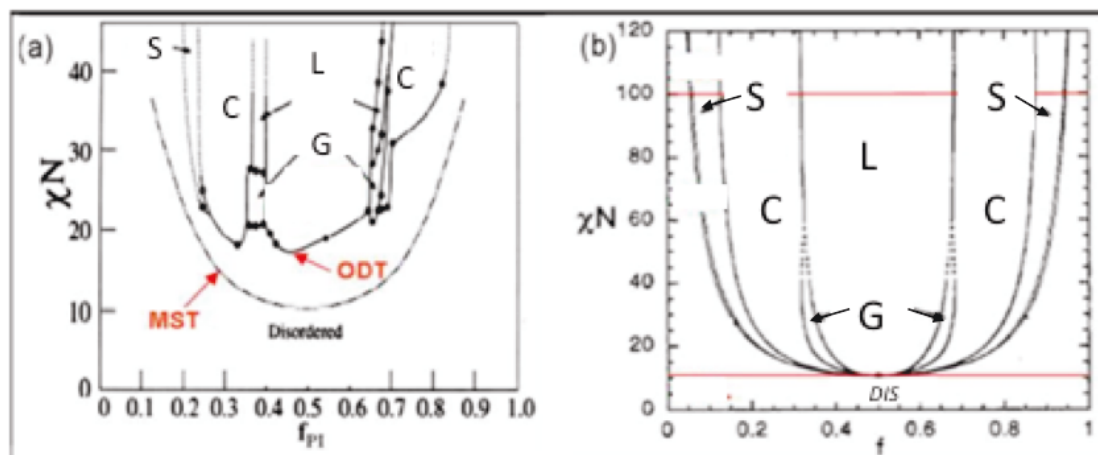


Figure I.4. Diagramme de phases obtenus de façon : (a) expérimentale pour le système PS-*b*-PI [kha 95] et (b) théorique [Mat 94] calculé à partir de la théorie du champ moyen.

On distingue sur le diagramme de phase expérimental (figure I.4.a), les transitions vues précédemment entre les différents types d'organisation. La ligne la plus basse représente la MST, qui marque la transition entre le système désordonné homogène et le système désordonné où s'opère les fluctuations de concentration. La ligne supérieure marque la transition ordre-désordre (ODT) et donc la limite avec les systèmes ordonnés dont la morphologie évolue avec la fraction volumique. La figure I.4.b, montre le diagramme théorique calculé pour un système « coil-coil », l'écart entre le diagramme théorique et le diagramme établi expérimentalement est dû aux fluctuations de concentration d'origine thermique qui ne sont pas prises en compte dans le modèle de Matsen et al.

1.2.2. Mobilité des chaines

Afin de réaliser l'auto-organisation des chaines du copolymère, il est nécessaire que les conditions énergétiques vues précédemment soient réunies mais il faut aussi que les chaines aient une mobilité suffisante pour entreprendre leur réorganisation. Le terme générique de « recuit » en français et « annealing » en anglais est utilisé pour caractériser l'étape au cours de laquelle de la mobilité est apportée aux chaînes afin de permettre leur réorganisation.

Le moyen le plus répandu est l'élévation de la température du copolymère afin d'augmenter sa plasticité. La température utilisée pour le recuit doit satisfaire certaines conditions :

D'après la relation (2), le produit $\chi_{AB}N$ dépend de la température suivant :

$$\chi_{AB}N \propto \frac{1}{T} \quad (3)$$

Pour un système de copolymère donné, la température est donc le paramètre qui va fixer les limites thermodynamiques permettant la structuration des films de copolymères.

On définit alors une température critique de transition ordre-désordre T_{ODT} , correspondant à la limite de microseparation $\chi_{AB}N = 10,5$ telle que :

$$\Delta G_m = 0 \Leftrightarrow \Delta H_m = -T_{ODT}\Delta S_m \quad (4)$$

On distingue alors deux cas :

- $T > T_{ODT} \Leftrightarrow \Delta H_m < -T_{ODT}\Delta S_m,$

Le système est dans un état désordonné, la configuration des chaînes du copolymère est gouvernée par les effets entropiques.

- $T < T_{ODT} \Leftrightarrow \Delta H_m > -T_{ODT}\Delta S_m,$

Le système est dans un état ordonné, il y a séparation de phase, à condition que la température T soit assez élevée pour apporter de la mobilité aux chaînes.

Par conséquent, l'auto-organisation du copolymère doit se faire à une température supérieure à la température de transition vitreuse, T_g température à partir de laquelle le matériau a une capacité de déformation élevée, et inférieure à T_{ODT} pour ne pas détruire par agitation thermique l'organisation établie :

$$T_g < T < T_{ODT}$$

En pratique la température de dégradation du copolymère T_d est souvent inférieure à T_{ODT} . On choisit donc :

$$T_g < T < T_d$$

Plus récemment, un autre type de « recuit » a été développé. Il s'agit du recuit sous vapeur de solvant (SVA : Solvent Vapor Annealing) qui a l'avantage de pouvoir être réalisé à température ambiante. Au cours de ce traitement, le copolymère est soumis à des vapeurs de solvant, en absorbant ces vapeurs le copolymère acquiert suffisamment de mobilité ce qui permet aux chaînes de se réorganiser. Une fois la réorganisation atteinte, le copolymère est exposé à l'air provoquant l'évaporation du solvant absorbé et la stabilisation de la phase organisée. Le copolymère étant constitué de deux blocs ou plus de nature chimique différente, le choix du solvant est un élément essentiel dans le résultat de l'auto-organisation du copolymère puisque chaque bloc interagira différemment avec le solvant.

1.2.3. Contrôle de l'orientation des domaines auto-organisés du copolymère

Le contrôle de l'orientation des domaines auto-organisés est un enjeu essentiel pour exploiter le potentiel de ces films de copolymères. Ainsi la réalisation d'un copolymère lamellaire orienté parallèlement à la surface n'aura pas la même utilité que des lamelles perpendiculaires à la surface qui pourront alors être exploitées pour réaliser des tranchées. De la même manière des cylindres horizontaux ou verticaux n'offriront pas les mêmes applications.

Les études menées sur les copolymères « coil-coil » ont permis de mettre en avant un certain nombre de paramètres ayant une influence sur l'orientation des domaines et de développer des techniques permettant de contrôler cette orientation.

Parmi ces paramètres, les énergies interfaciales jouent un rôle important dans l'orientation des domaines. Plusieurs types d'interactions doivent être prises en compte :

- L'énergie de tension interfaciale entre chaînes de nature différente.

Par exemple, Geisinger et al. ont montré qu'une forte tension interfaciale entre les chaînes de copolymère favorise l'orientation verticale des cylindres [Gei 99].

- L'énergie de tension superficielle à l'interface avec le substrat.

Le bloc qui aura la plus faible tension interfaciale avec le substrat aura tendance à former une couche de mouillage au niveau de la surface du substrat provoquant l'organisation horizontale des domaines, ce phénomène a été démontré par Hamdoun et al. dans le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [Ham 04]. Ces résultats ont fait l'objet de nombreux travaux qui ont abouti à la mise en place de techniques de neutralisation de la surface afin de ne privilégier ni l'un ni l'autre des polymères à la surface du substrat et obtenir une orientation verticale des domaines auto-organisés. La neutralisation peut être réalisée entre autre par traitement chimique [Xu 01, Ban 06] ou par greffage d'une couche de copolymère statistique [Man 97].

Des travaux sur l'impact de l'épaisseur du film sur la stabilisation de l'une ou l'autre des orientations ont également été réalisés. La réalisation de films dont l'épaisseur serait un multiple de la taille du motif aurait tendance à limiter les contraintes dans le film et à favoriser une orientation horizontale. A l'inverse, une épaisseur soumise à des contraintes favoriserait une orientation verticale des domaines mais aussi la formation de terrasses au sein du film afin minimiser ces contraintes [Smi 01, Zuc 10].

Enfin, des techniques de graphoépitaxie ont été mises en place pour contrôler l'orientation des domaines auto-organisés des films. Ainsi, la réalisation d'un film de copolymères à l'intérieur de rails ou de cavités de taille définie engendre une contrainte sur le film qui permet de contrôler l'orientation des domaines et leur ordre à longue distance [Bita 08].

2. Vers les copolymères à blocs fortement incompatibles dit « High- χ »

2.1. Enjeux de l'auto-organisation à haute résolution des copolymères à blocs

2.1.1. Les applications technologiques

Les films minces de copolymères diblocs offrent une méthode alternative aux techniques de lithographie pour réaliser des nanostructures organisées. Bien qu'étant très performantes, les méthodes conventionnelles de lithographie optique ont une limite de résolution liée à la limite de diffraction optique imposée par la longueur d'onde utilisée pour l'insolation. Malgré l'emploi de différentes approches techniques avancées, la lithographie optique ne permet pas actuellement de descendre en dessous d'une résolution de 20 nm. Pour aller au delà, des technologies alternatives de lithographie par extrême ultraviolet (EUVL) ou par faisceau d'électron sont développées. Cependant, l'EUVL ne semble pas être un candidat prometteur pour des raisons à la fois technologique (réalisation de source très puissante, problème de contamination des masques) et économique [Ben 08, ITRS 09]. La lithographie par faisceau d'électron (e-beam) quant à elle a la capacité de descendre en dessous des 20 nm de résolution mais elle est par nature trop lente pour envisager son emploi dans une production à grande échelle. Les copolymères à blocs viennent s'ajouter au panel des offres alternatives de nanostructuration des matériaux, en proposant une méthode rapide, à bas coût et permettant de descendre en dessous des 20 nm de résolution [Jun 10, Che 02, Rui 08].

L'utilisation des copolymères diblocs en tant que masque pour la lithographie est l'application technologique la plus exigeante car elle requiert l'ensemble des conditions suivantes :

- l'élimination d'une des phases du copolymère une fois que ce dernier est auto-organisé.
- le contrôle de la morphologie des domaines, de leur orientation, de leur taille, de leur position.
- une épaisseur et une résistance du film suffisante pour survivre à l'étape de transfert du motif dans le substrat par gravure.
- l'utilisation de copolymères compatibles (pas de traces de métaux, en particulier de Cu)

Des applications moins contraignantes des masques de copolymères font aussi l'objet d'études pour réaliser des capteurs biologiques, des membranes [Lui 01, Met 04, Rza 05]. Citons également l'utilisation de ces masques pour réaliser des nanoparticules grâce par exemple à l'utilisation d'un procédé de lift-off permettant le relargage des nano-particules en solution [Gay 10]. Ces applications ont l'avantage d'être moins contraignantes puisqu'elles ne nécessitent pas le contrôle parfait du positionnement des nanodomains et tolèrent des défauts d'ordre au sein du réseau.

Une des autres grandes voies de développement des copolymères se situe dans le domaine photovoltaïque. En choisissant des copolymères de formulation chimique adaptée (un donneur et un accepteur d'électron), le copolymère pourrait constituer la partie active d'une cellule solaire ou au moins servir à sa structuration. L'utilisation de copolymère diblocs auto-organisés offre la possibilité de construire une cellule active ayant une très grande interface entre le domaine donneur d'électron et le domaine accepteur d'électron ce qui permettrait d'optimiser le rendement de la cellule solaire [Loh 13].

Toutes ces applications envisagées pour les copolymères diblocs ont en commun la capacité d'apporter un véritable avantage par rapport aux technologies actuelles à condition de réaliser in fine des copolymères auto-organisés atteignant une résolution de la dizaine de nanomètres. Dans le cas des applications dans le domaine de la lithographie, les copolymères pourront alors offrir un réel avantage par rapport aux lithographies optiques et concurrencer la lithographie e-beam. Dans le cas de l'énergie photovoltaïque, le libre parcours moyen des électrons est un élément clef du rendement des cellules solaires, ce libre parcours moyen est estimé comme étant compris entre 10 nm et 20 nm [Pir 09], par conséquent la réalisation de domaines nano-organisés de moins de 10 nm permettrait d'optimiser la transmission des électrons entre donneur et accepteur.

2.1.2. Les paramètres limitant la résolution

La dimension des domaines nano-organisés dépend de la longueur des chaînes du copolymère. Plus les chaînes seront longues, plus la taille du domaine sera importante. Par conséquent, la réduction de la taille des domaines en dessous de la dizaine de nanomètre nécessite la réduction de la longueur des chaînes du copolymère.

Nous avons vu dans la partie précédente, que la limite entre l'état désordonné et l'état auto-organisé du système dépendait de la valeur du facteur d'incompatibilité $\chi_{AB}N$. En particulier, il existe un seuil de passage à l'état ordonné fixé à, $\chi_{AB}N = 10,5$ dans le cas d'un copolymère « coil-coil » symétrique. La limite de ségrégation d'un copolymère est donc fixée d'une part par la valeur de l'incompatibilité χ_{AB} entre les blocs et d'autre part par la longueur des chaînes. La réduction de la longueur des chaînes du copolymère est donc possible uniquement si la valeur de l'incompatibilité χ_{AB} est suffisante pour maintenir $\chi_{AB}N > 10,5$ afin de permettre l'auto-organisation du copolymère.

Un système « coil-coil » comme le PS-*b*-PMMA dont l'incompatibilité χ à température ambiante est de 0,04 [Rus 90], doit donc avoir au minimum pour s'auto-organiser un degré de polymérisation $N = \frac{10,5}{\chi_{PS-b-PMMA}} = \frac{10,5}{0,04} = 263$.

La masse molaire du styrène étant de 104,1 g/mol et du méthacrylate de méthyle de 100,1 g/mol, on peut estimer que le copolymère PS-*b*-PMMA devra être au minimum de masse molaire 30000 g/mol pour s'auto-organiser. Une telle masse molaire permet d'obtenir des domaines auto-organisés de l'ordre de 24 nm [Bla 07]. Pour atteindre une périodicité de la dizaine de nanomètre, il faudrait mettre en œuvre des copolymères dont la masse molaire serait au moins 6 fois plus faible que celle du PS-*b*-PMMA ce qui reviendrait à disposer d'un copolymère dont l'incompatibilité entre les blocs serait au moins 6 fois plus élevée que celle du PS-*b*-PMMA. L'obtention de tels copolymères, fait partie de l'étude des copolymères à fort facteur d'incompatibilité, dits « High- χ ». On trouve par exemple, des copolymères tel que le PS-*b*-PDMS (polystyrène-*b*-polydiméthylsiloxane) de facteur d'incompatibilité 0,26 [Nos 95] et le PS-*b*-PLA (polystyrène-*b*-polylactide) de facteur d'incompatibilité 0,22 [Zal 02] à température ambiante qui commencent à avoir des facteurs d'incompatibilité répondant aux exigences de la haute définition. Nous verrons dans la partie suivante quelle stratégie a été mise en place au sein du laboratoire pour essayer de synthétiser un système encore plus incompatible.

2.2. Présentation du copolymère high- χ , le MH-*b*-PS

2.2.1. Description du système

Les copolymères les plus couramment utilisés, du type « coil-coil » sont des copolymères diblocs composés de deux blocs issus de la chimie du pétrole et qui possèdent donc des squelettes chimique carbonnés. Tout en permettant la séparation de phase, ces homopolymères, comme le PS, PMMA, PE, ... demeurent chimiquement assez proches et ne permettent pas de maintenir la séparation des phases dans le cas de chaînes courtes.

Le laboratoire CERMAV a fait le choix de fabriquer un nouveau type de copolymère basé sur l'association d'un bloc dit « synthétique » (PS, PMMA, ..) et d'un bloc dit « naturel » car issu de la famille des oligosaccharides [Ais 11, Cus 12]. En effet, l'incompatibilité entre un oligosaccharide et un polymère synthétique est beaucoup plus importante qu'entre deux polymères synthétiques du fait de la très forte répulsion existante entre un bloc hydrophobe, le bloc synthétique et un bloc hydrophile, l'oligosaccharide. De plus la nature plus rigide (dite « rod ») de l'oligosaccharide devrait favoriser l'incompatibilité entre les blocs. La fabrication de ce copolymère naturel-*b*-synthétique dit « hybride » de structure « rod-coil » devrait permettre d'obtenir un copolymère fortement incompatible qui serait en mesure d'atteindre une périodicité du motif auto-organisé de la dizaine de nanomètres.

Les homopolymères choisis pour fabriquer le copolymère hybride étudié dans ce manuscrit, sont le polystyrène (PS) pour le bloc synthétique car fortement hydrophobe et largement utilisé dans la littérature et le maltoheptaose (MH) pour le bloc naturel. Le choix du maltoheptaose, malgré son prix élevé, comme bloc saccharidique pour réaliser ce copolymère s'explique par le fait que la molécule de maltoheptaose est très facile à obtenir avec une faible polydispersité par rupture de la molécule de β -cyclodextrine. La voie de synthèse développée au laboratoire pour fabriquer le copolymère diblocs MH-*b*-PS est présentée dans la partie suivante.

2.2.2. Synthèse du MH-*b*-PS

Le copolymère MH-*b*-PS a été synthétisé à partir de la réaction de « click » entre le bloc de polystyrène présentant une terminaison azide et le bloc de maltoheptaose présentant une terminaison alcyne (figure I.5). La préparation du bloc azide a été réalisée en suivant la procédure de Fallais [Fal 00] à partir de l'hydroxyéthyle-polystyrène. Le bloc alcyne a été fabriqué à partir de la molécule de cyclodextrine et fonctionnalisé. La chimie « click » a connu un essor important ces dernières années avec le développement des copolymères à blocs fortement incompatibles. En effet, cette voie de synthèse a de nombreux avantages par rapport à la voie classique de fabrication d'un polymère en permettant notamment de résoudre le problème de faible couplage existant entre deux blocs hydrophobe et hydrophile. La procédure de « click » utilisée est présentée par Otsuka et al. [Ots 10]. La réaction est réalisée dans du diméthylformamide (DMF) à 40°C pendant 3 jours avec le CuBr/PMDETA comme catalyseur.

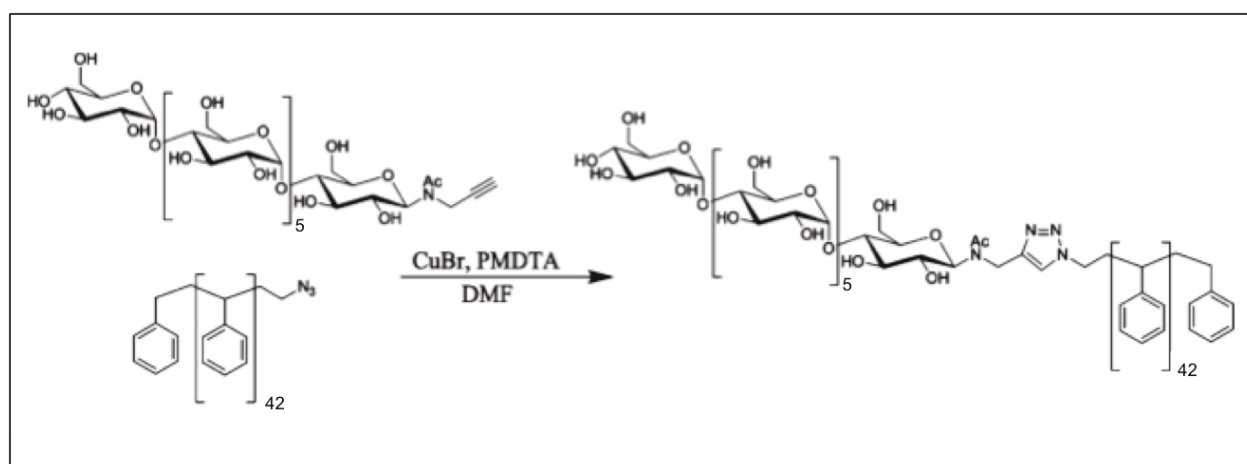


Figure I.5. Préparation du copolymère naturel-synthétique MH-*b*-PS à partir des homopolymères MH et PS fonctionnalisés alcyne et azide.

Il a été choisi de réaliser cette synthèse à partir d'un bloc de PS présentant un degré de polymérisation de 43, soit une masse molaire de 4500 g/mol. Le maltoheptaose de degré de polymérisation 7 présente une masse molaire de 1100 g/mol. La masse molaire totale du copolymère MH-*b*-PS est donc d'environ 5600 g/mol, ce qui correspond aux exigences vues précédemment au niveau de la réduction de la longueur des chaînes. Une masse volumique du polystyrène $d_{PS}=1,05 \text{ g.cm}^{-3}$ et du maltoheptaose identifiable à celle de l'amylose $d_{amylose}=1,5 \text{ g.cm}^{-3}$ donne donc un copolymère qui présentera en milieu non solvato une fraction volumique en MH de 0,15. Une auto-organisation de morphologie sphérique sera donc attendue.

Le produit synthétisé a tout d'abord été caractérisé par Spectroscopie infrarouge (IR) afin d'identifier la fin de la réaction. La figure I.6 présente les spectres IR du PS-N₃ (figure I.6.a) et du produit de la synthèse (figure I.6.b). La disparition de la signature du groupe azide, -N₃ sur le spectre du produit de la réaction (figure I.6.b) montre que la réaction est bien terminée puisque tout le PS-N₃ a été consommé.

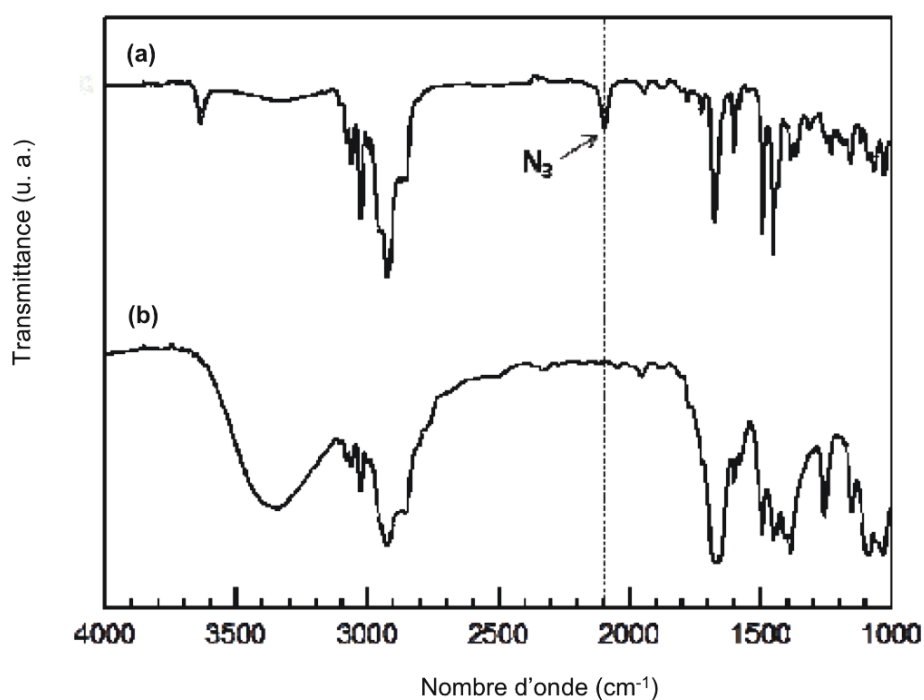


Figure I.6. Spectres Infra-rouge du (a) PS-N₃ et (b) du MH-b-PS.

Le produit de la synthèse est alors filtré et caractérisé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) afin de déterminer la nature du produit synthétisé (figure I.7). On retrouve sur le spectre RMN, les groupes caractéristiques composant le Polystyrène (δ_{ppm} 7,50-6,30 : cycle aromatique), δ_{ppm} 2,35-1,15 : groupe CH, CH₂ et CH₃, le Maltoheptaose (δ_{ppm} 5,90-4,55 : H-1^{MH} et 3,90-3,35 : H-2, 3, 4, 5, 6^{MH} et NCH₂) ainsi que le groupe triazole réalisant la liaison entre les deux blocs (δ_{ppm} = 7,86 et 7,78).

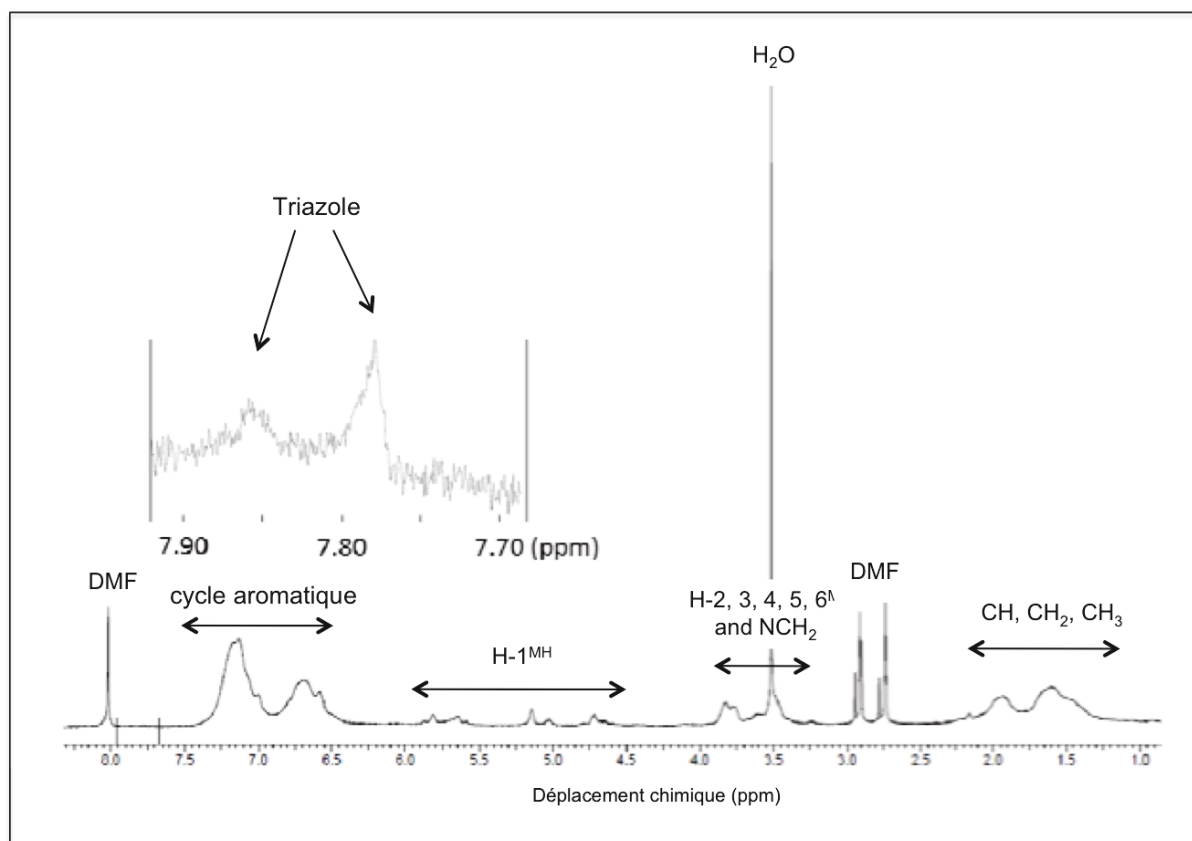


Figure I.7. Spectre RMN du MH-b-PS dans du DMF-*d*7

Pour finir, la mesure par Chromatographie en phase gazeuse (CPG) confirme que la « click » entre les deux blocs a bien eu lieu au cours de la réaction puisque le volume d'élution du produit synthétisé (figure I.8.b) est inférieur à celui du PS-N₃ (figure I.8.a).

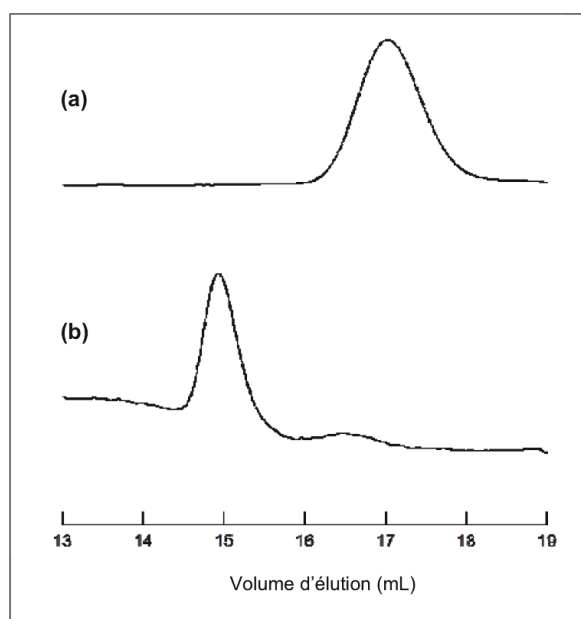


Figure I.8. CPG du (a) PS-N₃ et du (b) MH-b-PS.

2.2.3. Grandeurs caractéristiques supplémentaires

Les caractéristiques du copolymère le MH-*b*-PS qui est a priori fortement incompatible et de structure « rod-coil » sont prometteuses mais en même temps source de nouvelles problématiques. En effet, au paramètre χ caractérisant l'incompatibilité entre les blocs vient s'ajouter l'effet du paramètre de Maier-Saupe μ , qui caractérise la capacité d'alignement parallèle des blocs rigides entre eux [Wil 92]. Il s'agit d'un paramètre bien connu dans le domaine des cristaux liquides [Sin 00]. Le comportement des chaînes d'un copolymère rigide-flexible dit « rod-coil » ne peut donc plus être traité simplement par un modèle de chaînes gaussiennes puisque que son comportement évolue vers celui d'un cristal liquide.

Les études théoriques réalisées dans le cas de copolymères du type « rod-coil » montre que la configuration stable dans le cas de structures cylindriques formées à partir de copolymères rod-coil est la configuration cylindrique où les chaînes « rod » sont situées à l'intérieur et les chaînes « coil » à l'extérieur [Mul 96, Li 01]. Les diagrammes de phases établis par Li et al. [Li 01] dans le cas d'une structure « coil-coil », « semiflexible-coil » et « rod-coil » sont présentés en figure I.7 et illustre que dans le cas du diagramme de phase « semiflexible-coil » et « rod-coil », il y a disparition du domaine correspondant aux cylindres inversés à l'extrême droite du diagramme. Le diagramme ne présente alors plus que la transition des « cylindres rod » vers la phase lamellaire lorsque la fraction volumique des chaînes « rod » augmente. En effet, la configuration composée de cylindres inversées, i.e. de cylindres qui seraient constitués de chaînes « coil » à l'intérieur et de chaînes « rod » à l'extérieur n'est pas énergétiquement favorable car elle entraînerait la compression des chaînes « coil » et l'éloignement des chaînes « rod » ce qui n'est ni favorable pour les chaînes « coil » ni pour les chaînes « rod ». La phase lamellaire est donc privilégiée même lorsque la fraction volumique des chaînes « rod » tend vers 1.

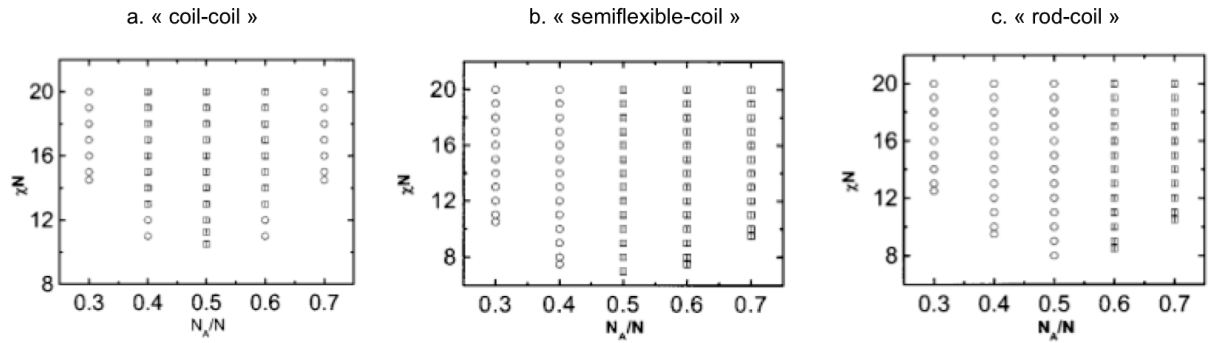


Figure I.7. Diagramme de phase théorique établi dans le cas d'une structure A-B du type

(a) coil-coil (b) semiflexible-coil et (c) rod-coil. [Li 01]

Les ronds représentent la phase cylindrique et les carrés la phase lamellaire.

La comparaison entre les diagrammes de phase des trois configurations permet de constater aussi le déplacement de la limite de ségrégation qui passe de $\chi N = 10,5$ dans le cas des copolymère du type « coil-coil » à $\chi N = 8,5$ dans le cas des copolymère « rod-coil ». Le passage vers une configuration « rod » et donc l'existence de l'interaction de Maier-Saupe permettrait donc d'abaisser la valeur de l'incompatibilité minimum χ nécessaire pour la séparation de phase.

Dans ces conditions, quel rôle le paramètre de Maier-Saupe va-t-il jouer sur la nature de la phase organisée et le mécanisme d'auto-organisation du MH-*b*-PS ? Autrement dit, il s'agira de savoir si la très forte incompatibilité entre les blocs demeurera le critère principal régissant le mécanisme d'auto-organisation du MH-*b*-PS.

Références bibliographiques

- [Ais 11] : K. Aissou, I. Otsuka, C. Rochas, S. Fort, S. Halila, R. Borsali, *Langmuir* 27, 4098, 2011.
- [Alm 90] : K. Almdal, J. H. Rosedale, F. S. Bates, G. D. Wignall, G. H. Fredrickson, *Phys. Rev. Lett.* 65, 1112, 1990.
- [Ban 06] : K. Bandyopadhyay, E. Tan, L. Ho, S. Bundick, S. M. Baker, A. Niemz, *Langmuir* 22, 4978, 2006.
- [Ben 08] : J. Benschop, V ; Banine, S. Lok, E. Loopstra, *Vac. Sci. Technol. B* 26, 2204, 2008.
- [Bla 07] : C. T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H. C. Kim, Y. Zhang, *IBM J. Res. Dev.* 51, 605, 2007.
- [Bit 08] : I. Bit, J. K. W. Yang, Y. S. Jung, C. A. Ross, E. L. Thoma, K. K. Berggren, *Science* 321, 939, 2008.
- [Che 02] : J. Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vansco, *Appl. Phys. Lett.* 81, 3657, 2002.
- [Cus 12] : J. D. Cushen, I. Otsuka, C. M. Bates, S. Halila, S. Fort, C. Rochas, J. A. Easley, E. Rausch, A. Thio, R. Borsali, C. G. Wilson, C. J. Ellison, *ACS Nano* 6, 3424, 2012.
- [Fal 00] : I. Fallais, J. Devaux, R. Jérôme, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* 38, 1618, 2000.
- [Fre 87] : G. H. Fredrickson, E. J. Helfand, *J. Chem. Phys.* 87, 697, 1987.
- [Gay 10] : G. Gay, T. Baron, C. Agraffail, B. Salhi, T. Chevolleau, G. Cunge, H. Grampeix, J-H Tortai, F. Martin, E. Jalaguier, B. De Salvo, *Nanotechnology* 21, 435301, 2010.
- [Gei 99] : T. Geisinger, M. Muller, K. Binder, *J. Chem. Phys.* 111, 5241, 1999.
- [Ham 04] : B. Hamdoun, *Eur. Polym. J.* 40, 1559, 2004.
- [ITRS 09] : International Technology Roadmap for Semiconductorss, Lithography Semiconductor Industry Association, 2009.
- [Jun 10] : Y. S. Jung, J. B. Chang, E ; Verploegen, K. K. Berggren, C. A. Ross, *Nano. Lett.* 10, 1000, 2010.
- [Kha 95] : A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, *Macromolecules* 28, 8796, 1995.
- [Li 01] : W. Li, D. Gersappe, *Macromolecules* 34, 6783, 2001.
- [Lei 80] : L. Leibler, *Macromolecules* 13, 1602, 1980.
- [Loh 13] : R. H. Lohwasser, G. Gupta, P. Kohn, M. Sommer, A. S. Lang, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkt, *Macromolecules* 46, 4403, 2013.
- [Lui 01] : J. Q. Lui, Q. Zhang, E. E. Remsen, K. L. Wooley, *Biomacromolecules* 2, 362, 2001.

- [Mat 94] : M. W. Matsen, F. S. Bates, Phys. Rev. Lett. 72, 2660, 1994.
- [Mat 96] : M. W. Matsen, F. S. Bates, Macromolecules 29, 7641, 1996.
- [Man 95] : P. Mansky, P. Chaikin, E. L. Thomas, J. Matter. Sci. 30, 1987, 1997.
- [Man 97] : P. Mansky, Y. L. Huang, T. P. Russel, C. Hawker, Science 275, 1458, 1997.
- [Met 04] : S. J. Metz, M. H. V. Mulder, M. Wessling, Macromolecules 37, 4590, 2004.
- [Mul 95] : M. Muller, K. Binder, Macromolecules 28, 1825, 1995.
- [Mul 96] : M. Muller, M. Schick, Macromolecules 29, 8900, 1996.
- [Nos 95] : T. Nose, Polymer 36, 2243, 1995.
- [Ots 10] : I. Otsuka, K. Fuchise, S. Halila, S. Fort, K. Aissou, I. Pignot-Paintrand, Y. Chen, A. Narumi, T. Kakuchi, R. Borsali, Langmuir 26, 2325, 2010.
- [Par 97] : M. Park, C. K. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, Science 276, 1401, 1997.
- [Pir 09] : J. Pirijs, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. M. Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, J. Phys. Chem. 113, 14500, 2009.
- [Ros 95] : J. H. Rosedale, F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, G. D. Wignall, Macromolecules 28, 1429, 1995.
- [Rui 08] : R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, Science 321, 936, 2008.
- [Rus 90] : T. P. Russell, R. P. Hjelm, P. A. Seeger, Macromolecules 23, 890, 1990.
- [Rza 05] : J. Rzaev, M. A. Hillmyer, J. Am. Chem. Soc. 127, 13373, 2005.
- [Sak 98] : N. Sakamoto, T. Hashimoto, Macromolecules 31, 8493, 1998.
- [Sin 00] : S. Singh, Phys. Rep. 324, 107, 2000.
- [Smi 01] : A. P. Smith, J. F. Douglas, J. C. Meredith, E. J. Amis, A. Karim, Phys. Rev. Lett. 87, 015503, 2001.
- [Sot 03] : N. Sota, N. Sakamoto, K. Saijo, T. Hashimoto, Macromolecules 36, 4534, 2003.
- [Wil 92] : D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, Macromolecules 25, 3561, 1992.
- [Xu 01] : T. Xu, H. C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C. M. Stafford, T. P. Russell, Polymer 42, 9091, 2001.
- [Zal 02] : A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, J. Am. Chem. Soc. 124, 12761, 2002.
- [Zuc 10] : I. A. Zucchi, E. Poliani, M. Perego, Nanotechnology 21, 185304, 2010.

Chapitre II :

Etude de l'auto-organisation du MH-b-PS par recuit thermique et par recuit sous vapeur de solvant

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude expérimentale de l'auto-organisation des films de MH-*b*-PS obtenue par recuit thermique ou par recuit sous vapeur de solvant.

L'obtention de films auto-organisés à l'échelle de la dizaine de nanomètres est un enjeu majeur pour élargir le domaine d'application des copolymères et démontrer en particulier leur potentiel dans le domaine de la lithographie. Après avoir mis en évidence la taille des domaines auto-organisés du MH-*b*-PS, nous allons nous attacher dans ce chapitre à étudier le phénomène d'auto-organisation des films de MH-*b*-PS. Une fois déposés, ces films sont soumis à un traitement qui permet aux chaînes du copolymère d'acquérir une mobilité suffisante pour évoluer vers une phase organisée. Le traitement le plus répandu pour permettre l'auto-organisation des copolymères est le recuit thermique qui permet aux chaînes du copolymère de passer la température de transition vitreuse afin d'acquérir une mobilité suffisante pour se réorganiser. Ce traitement peut se révéler particulièrement efficace en atteignant des temps de recuit de l'ordre de la minute [Wel 08]. Cependant, pour certains systèmes le recuit thermique ne se révèle pas une technique d'organisation efficace ou bien nécessitant des temps de recuit très long [Han 09]. Pour ces raisons, le traitement alternatif de recuit sous vapeur de solvant (SVA) a été développé. Bien que le mécanisme régissant le fonctionnement de ce recuit soit encore mal connu, il conduit à des résultats d'auto-organisation de qualité [Sin 13]. De plus, ce recuit sous vapeur de solvant serait une alternative dans le cas des copolymères fortement incompatibles pour lesquels le recuit thermique ne serait pas efficace [Got 12].

Dans ce travail, nous mettrons en œuvre les deux types de traitement que nous appellerons « recuit ». Cela nous permettra de comparer l'efficacité du recuit thermique à celle du recuit sous vapeur de solvant, et de comprendre leur mode d'action sur le MH-*b*-PS, un copolymère très incompatible. Dans la première partie de ce chapitre, les résultats d'auto-organisation du MH-*b*-PS obtenus par recuit thermique et par recuit sous solvant seront présentés. Nous montrerons que la qualité et la morphologie de l'auto-organisation du MH-*b*-PS sont différentes selon le type de traitement mis en œuvre. C'est pourquoi, dans une seconde partie nous étudierons l'évolution de l'organisation du copolymère au cours du temps afin de mieux comprendre son mécanisme d'auto-organisation en température et sous vapeur de solvant. Pour cela, des mesures SAXS à différents temps de recuit seront réalisées.

1. Préparation et méthodes de caractérisation des films de MH-b-PS

1.1. Préparation des films minces pour les traitements de recuit et pour l'imagerie par AFM

Les films minces de MH-*b*-PS sont préparés par couchage à la tournette (spin-coating) d'une solution de MH-*b*-PS sur un substrat de Si avec une couche de SiO₂ natif nettoyé à l'acétone pour éliminer les résidus organiques (figure II.1). La solution utilisée est une dissolution de MH-*b*-PS dans le solvant organique tétrahydrofuran (THF). Les paramètres de rotation de la tournette ainsi que la concentration de la solution détermine l'épaisseur finale du film. Les paramètres de couchage du film à la tournette sont une vitesse $v = 3000$ rpm, une accélération $a = 4000$ rpm/s et une durée $t = 30$ s. Ces paramètres seront maintenus constant tout au long de ce travail, la concentration elle sera modifiée pour étudier les effets de l'épaisseur du film sur le phénomène d'auto-organisation du copolymère.

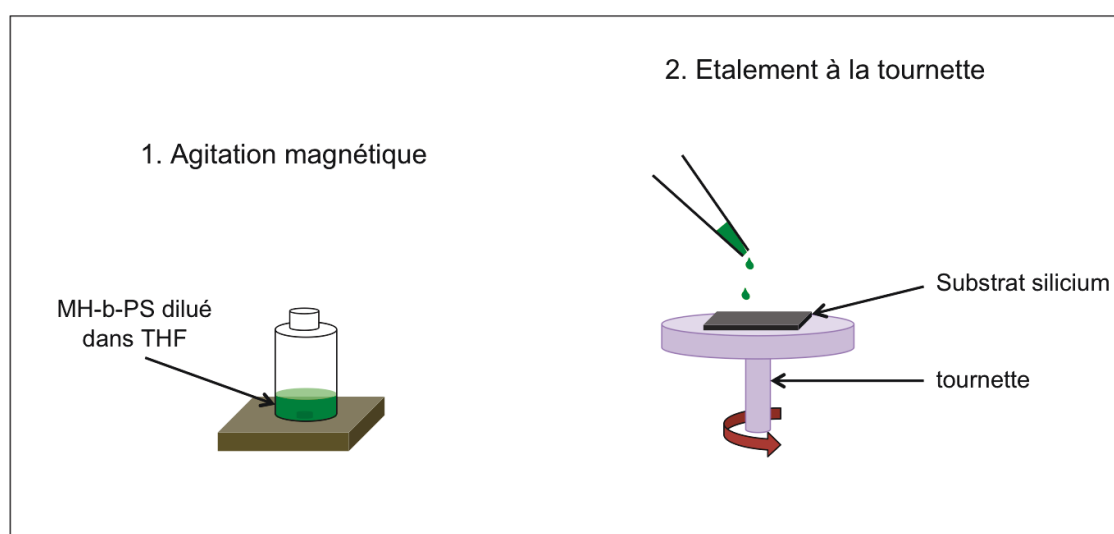


Figure II.1. Mode de préparation des films minces de MH-*b*-PS

La calibration de l'épaisseur des films par rapport à la concentration de la solution a été réalisée en mesurant l'épaisseur du film de copolymère par ellipsométrie. Nous avons utilisé un modèle développé par moyennage de l'indice de réfraction des deux blocs. Ce modèle a permis d'obtenir les résultats présentés dans le tableau II.1. Nous pouvons constater que l'erreur au niveau de l'ajustement de l'épaisseur par le modèle reste raisonnable jusqu'à la concentration de 2%. De plus, les mesures obtenues sont cohérentes puisque le doublement de la concentration entraîne sensiblement le doublement de l'épaisseur. La précision au nanomètre près n'étant pas requise

pour notre étude, nous avons jugé suffisante la précision obtenue avec ce modèle et n'avons pas développé de modèle spécifique pour les films de MH-*b*-PS.

Tableau II.1. Epaisseurs des films de MH-*b*-PS en fonction de la concentration de la solution de MH-*b*-PS dans le THF déterminées par ellipsométrie.

Concentration de la solution (% massique)	Epaisseur du film (nm)	Erreur du fit χ^2
0.25	20	0.5
0.5	36	0.6
1	75	4.2
2	140	6
4	250	80

Nous avons choisi une concentration de travail de 0,5% afin d'obtenir des couches minces. La période attendue de l'auto-organisation du MH-*b*-PS étant d'environ 10 nm, une épaisseur de 36 nm devrait entraîner la superposition d'environ 3 monocouches.

Les mesures AFM seront réalisées avec un AFM VEECO en mode tapping directement sur ces échantillons minces.

1.2. Caractérisation par mesure SAXS

1.2.1. Principe de la mesure SAXS

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : Small Angle X-rays Scattering) est une technique de mesure permettant d'étudier les propriétés structurales des matériaux à l'échelle du nanomètre. L'interaction des photons issus du rayonnement X avec les électrons de l'échantillon provoque la diffusion du faisceau incident. Cette déviation est caractéristique des fluctuations de densité électronique de l'échantillon, elle permet donc d'obtenir des informations sur la structuration du matériau à l'échelle du nanomètre à condition que les variations de densités électroniques soient suffisantes. Le dispositif de mesure simplifié est présenté en figure II.2.a, le faisceau incident vient frapper l'échantillon placé dans un capillaire, en traversant l'échantillon une partie du faisceau incident est déviée selon un angle θ , le signal ainsi dévié est enregistré par un détecteur à deux dimensions afin d'obtenir la figure de diffusion du système.

Dans le cas d'échantillons non orientés, cette diffusion est isotrope, la figure de diffusion présente donc uniquement une variation radiale de l'intensité traduite par la présence d'anneaux circulaires plus ou moins définis à différentes distances du centre. Dans ce cas, le relevé de l'intensité diffusée selon un des axes radiaux est équivalent aux autres (figure II.2.b). Au cours de notre étude, du fait soit des échantillons, soit du dispositif expérimental, les figures de diffusions relevées seront toutes isotropes. Par conséquent, les résultats obtenus par mesure SAXS seront systématiquement représentées par un graphique $I(q)$. Dans le but d'augmenter la résolution, le graphique $I(q)$ présenté est en fait le résultat de la somme de l'intensité de tous les pixels de l'image de diffusion 2D situés à la même distance du centre.

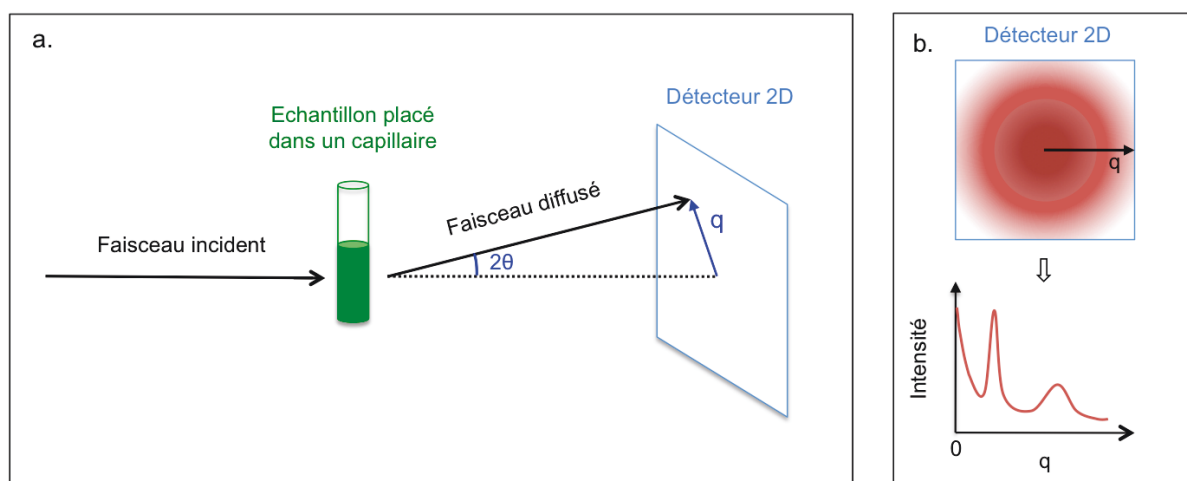


Figure II.2 (a) Dispositif expérimental de mesure SAXS.

(b) Représentation de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q dans le cas d'une diffusion isotrope de l'échantillon.

Dans le cas d'échantillons présentant un ordre cristallographique, la figure de diffusion est caractérisée par des diffusions multiples du faisceau incident situées à des distances spécifiques par rapport au centre de la figure, ces pics sont appelés pics de Bragg et leurs positions caractérisent le type d'organisation cristallographique du système. Le rapport entre les positions des différents pics (q^*) par rapport au pic principal (q) dans l'espace réciproque est le reflet des dimensions de la maille cristalline du système. L'existence de tel ou tel rapport entre les pics permet de discriminer la maille cristallographique du système. Les systèmes de copolymères sont connus pour adopter 5 types d'organisations : lamellaire, gyroïde, hexagonale cylindrique, sphérique cubique centrée ou cubique face centrée [Ham 04]. Les rapports entre les pics caractérisant ces organisations sont présentés dans le tableau II.2. Plus la finesse et le nombre de pics sont importants, plus l'organisation présente un ordre de qualité à grande distance.

Tableau II.2. Position des pics de Bragg en fonction du ration q/q^* pour différentes structures [Ham 04].

Structure	Ratio q/q^*
Lamellaire	1, 2, 3, 4, 5, 6, ...
Hexagonale cylindrique	$1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \dots$
Cubique centrée	$1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \dots$
Cubique face centrée	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \sqrt{12/3}, \sqrt{16/3}, \dots$
Gyroïde	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}, \dots$

1.2.2. Préparation des films pour la mesure SAXS

La caractérisation par SAXS des échantillons requière une préparation spécifique des films. D'une part, le faisceau de rayon-X doit pouvoir traverser l'échantillon sans être absorbé ou dévié ce qui nécessite le décollement du film du substrat de silicium. D'autre part la quantité de matière traversée par le faisceau doit être suffisamment importante pour obtenir un signal ; il faut compter une épaisseur traversée d'au moins 10-100 micromètres dans le cas de nos films moyennement organisés et où le contraste électronique entre les phases est faible. Les films minces réalisés sur substrat de silicium ne peuvent donc pas être caractérisés tel quel par SAXS.

Pour réaliser ces mesures nous avons utilisé la procédure suivante :

- un film épais déposé sans tournette est réalisé par évaporation d'une solution de MH-*b*-PS concentrée (4%) sur un substrat souple de Téflon.
- le film subit le traitement de recuit souhaité.
- la présence du Téflon permet le décollement du film qui est ensuite cassé en morceaux et introduit dans un capillaire.

Ce sont ces morceaux de films placés dans le capillaire qui seront caractérisés par SAXS. L'ordre de grandeur de l'épaisseur des films préparés sur substrat de Téflon pour la mesure SAXS a été estimé par profilométrie à environ 10 μm .

Toutes les mesures réalisées par SAXS et présentées dans ce manuscrit ont été effectuées en suivant cette procédure.

Cette méthode a l'inconvénient de changer l'épaisseur du film étudié puisqu'il faut réaliser des couches épaisses et modifier aussi le substrat sur lequel le copolymère est sensé s'organiser. Ces mesures par SAXS ont été mises en œuvre dans le cadre de ce travail car beaucoup plus faciles d'accès que les mesures GISAXS. Malgré ces inconvénients, la mesure par SAXS nous permettra d'obtenir des informations sur la capacité d'auto-organisation du copolymère dans le volume du film afin de compléter l'analyse surfacique réalisée par AFM. Cependant, il sera nécessaire d'adopter un point de vue critique vis à vis des résultats obtenus puisque ces mesures par SAXS sont réalisées sur des films bien plus épais que les films minces initialement étudiés. La caractérisation directe des films minces par GISAXS a tout de même été réalisée dans le cadre de cette étude et sera présentée dans le chapitre suivant ainsi qu'une analyse comparative des résultats des mesures obtenus par SAXS et par GISAXS.

2. Auto-organisation des films de MH-*b*-PS

2.1. Auto-organisation des films de MH-*b*-PS par recuit thermique

2.1.1. Température de transition vitreuse

Une mesure par DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) du MH-*b*-PS a été réalisée afin de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) de ce copolymère. Cette technique permet de mesurer les échanges de chaleur entre l'échantillon et le milieu au cours d'un balayage en température. De cette manière, il est possible de relever les réactions exothermiques ou endothermiques qui peuvent avoir lieu au sein de l'échantillon (transition de phase, cristallisation, fusion ou transition vitreuse ...).

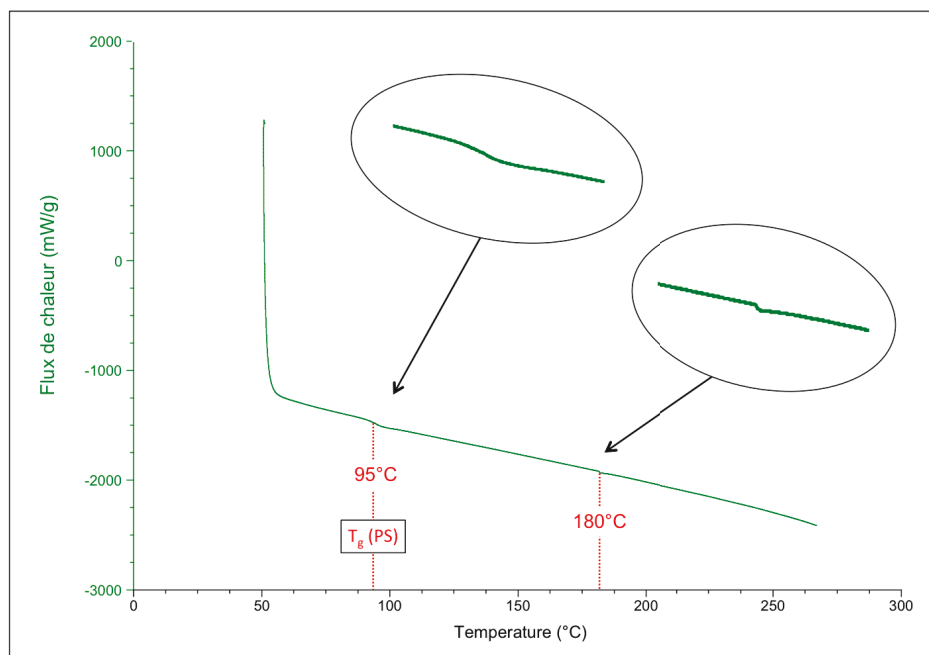


Figure II.3. DSC du MH-*b*-PS.

Le résultat de l'analyse du MH-*b*-PS par DSC présenté en figure II.3 permet de relever deux températures caractéristiques, la première à 95°C et la seconde à 180°C. La Température de transition vitreuse du PS libre est établie vers 50°C [Polymer Handbook]. La transition observée sur la DSC du MH-*b*-PS à 95°C est plus élevée mais doit correspondre tout de même à la transition vitreuse des chaînes de PS qui sont confinées à cause de la présence des chaînes de matitoheptaose. La seconde température caractéristique de 180°C pourrait donc correspondre à la température de transition vitreuse du MH et donc du MH-*b*-PS dans sa totalité.

Afin de compléter ces données, une mesure par TGA (Analyse thermogravimétrique) a été réalisée sur le MH afin de déterminer sa cinétique de dégradation. La TGA permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon donné en fonction de la température sous atmosphère contrôlée inerte. La perte de masse du MH observée en figure II.4 montre que la dégradation du MH débute à 180°C avec une première variation nette de pente, suivie par une seconde variation de la pente à 240°C. Puis à partir de 275°C la courbe de variation de masse connaît une très forte rupture de pente signant la dégradation finale du MH.

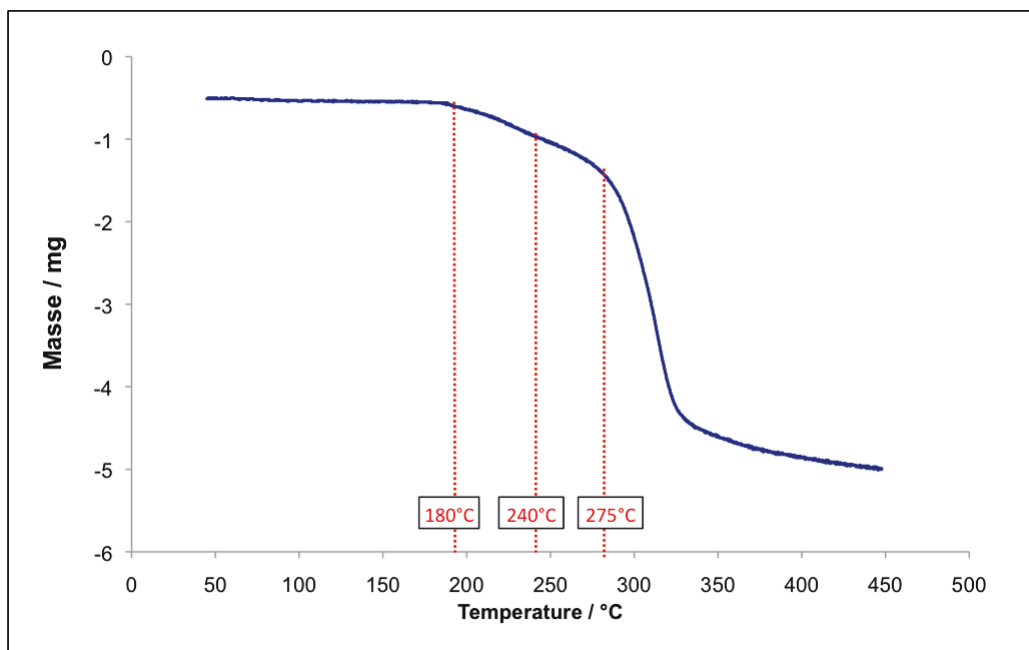


Figure II.4. TGA du MH.

A partir de ces résultats, il est donc possible de conclure que la transition observée lors de la DSC du MH-*b*-PS à 180°C correspond en fait au début de la dégradation du MH et non à une transition vitreuse. Il semble donc que le copolymère MH-*b*-PS ne présente pas de réelle transition vitreuse ou bien si elle existe, elle doit se produire à une température proche de celle qui marque le début de la dégradation du MH [Ots 13].

Les analyses par DSC et TGA ne permettent pas d'établir l'existence d'une transition vitreuse pour le MH-*b*-PS, nous avons donc complété nos résultats par des mesures SAXS en chauffant le copolymère afin de déterminer la température de mobilité maximale des chaînes. Le copolymère est soumis à une rampe de température de 5°C toutes les 5 min allant de 50°C à 260°C. Une mesure SAXS de l'échantillon a ainsi été réalisée tous les 5°C. Les résultats sont présentés par la figure II.5. De 50°C à 230°C (figure II.5.a), on observe l'apparition progressive d'un pic de diffusion qui se déplace vers les faibles valeurs de q (vecteur d'onde). L'intensité du pic en

fonction de la température est représentée par la figure II.5.c, on observe à partir de 120°C une augmentation franche de l'intensité du pic avec la température. On observe ensuite un ralentissement de cette augmentation à partir de 180°C puis une stagnation à partir de 220°C. Le point d'inflexion de la courbe se situe à $T = 170^\circ\text{C}$. Pour une température de 170°C , le MH-*b*-PS acquiert donc une mobilité maximale de ses chaînes avant d'atteindre la zone de dégradation du MH qui débute à 180°C comme vu précédemment. La figure II.5.b montre un dédoublement du pic de diffusion à partir de 240°C , ce qui correspond à la deuxième température de dégradation du MH déterminée précédemment par TGA.

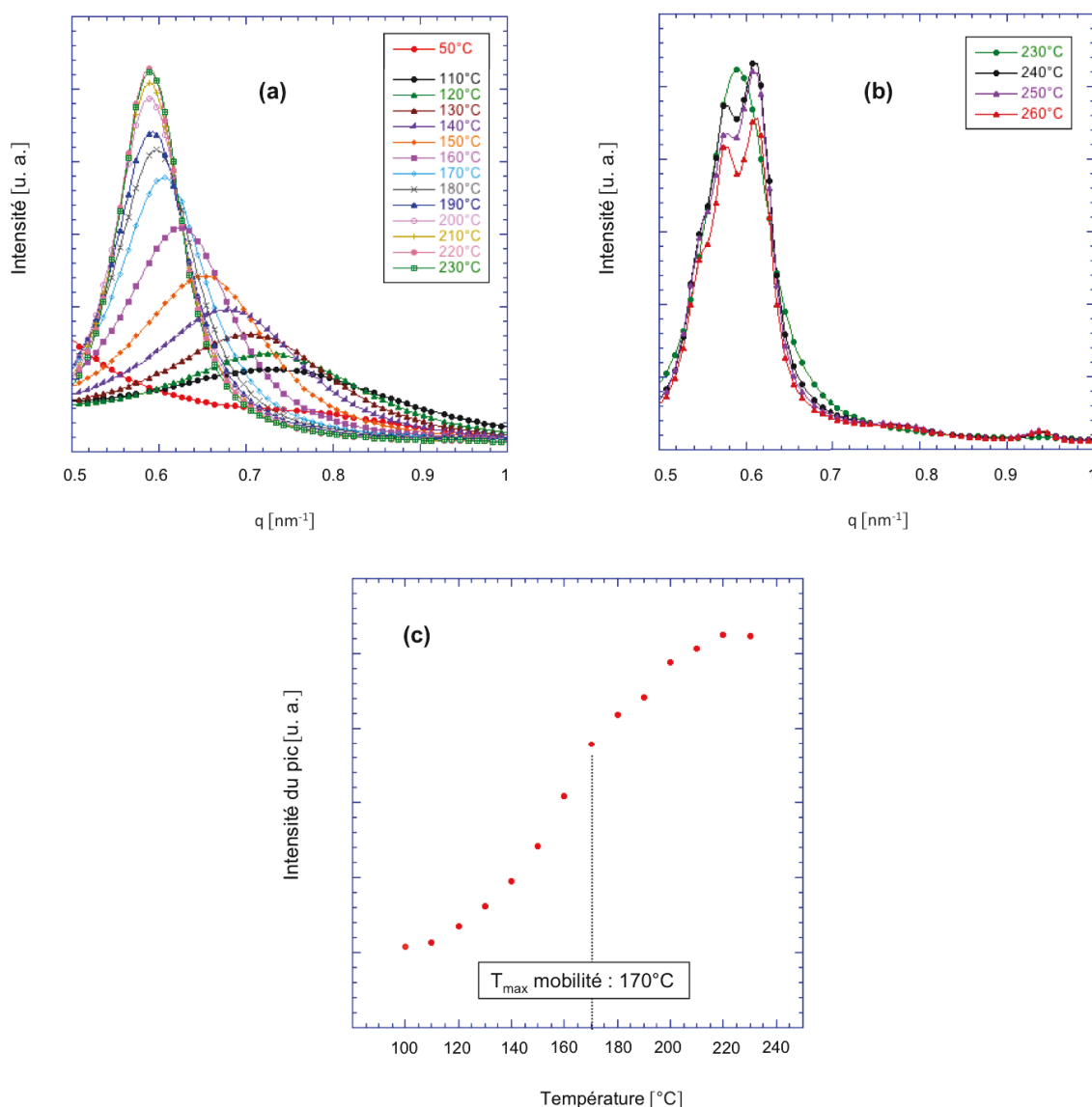


Figure II.5. Evolution du spectre SAXS du MH-*b*-PS pour une variation de température de 50°C à 230°C (a) et 230°C à 260°C (b).

Evolution de l'intensité du pic du spectre SAXS en fonction de la température (c).

2.1.2. Caractérisation de l'organisation des films avant recuit

La figure II.6, présente la morphologie après dépôt à la tournette de la solution de MH-*b*-PS avant recuit. Les images réalisées par microscopie à force atomique (AFM) ainsi que le spectre SAXS nous permettent de conclure que le dépôt réalisé à la tournette n'est pas homogène. Le dépôt est composé de structures a priori sphériques de MH-*b*-PS de taille bien définie de 8,1 nm d'après la transformée de Fourier (TF) présentée en figure II.6.b et de 7,95 nm d'après le spectre SAXS (figure II.6.c) qui indique en plus un début d'organisation du type cubique centré non visible sur la TF. Les solutions du copolymère sont préparées dans du THF, il était donc attendu que la dissolution du MH-*b*-PS soit imparfaite et présente une structuration sphérique puisque que le MH est fortement hydrophile. Des premières mesures avaient été réalisées à partir d'une solution de copolymères réalisée dans un mélange de solvant Eau/THF dans le but d'améliorer la dissolution du copolymère, mais les mêmes structures sphériques été obtenues, c'est donc pour des raisons de simplification que nous avons utilisé par la suite uniquement un solvant THF pur.

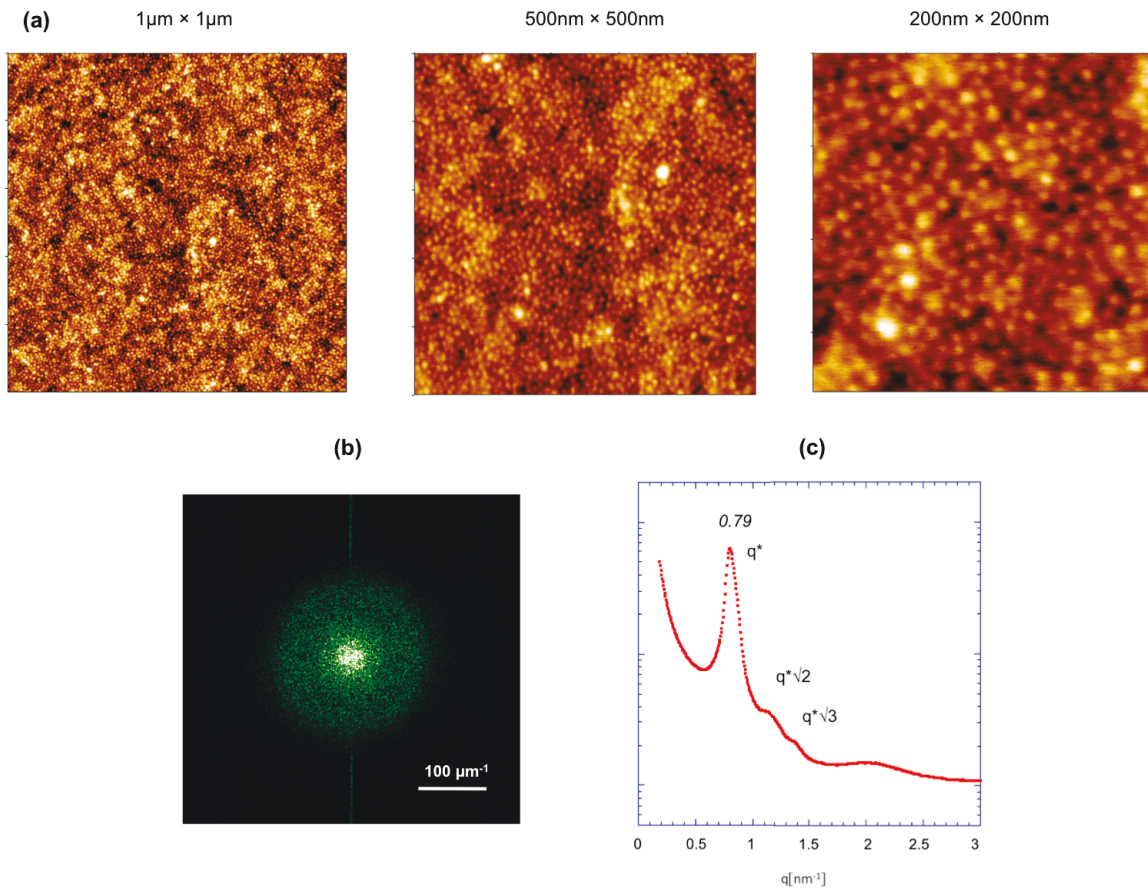


Figure II.6. Analyse de l'organisation du film de MH-*b*-PS avant recuit par (a) AFM mode contraste de phase (b) TF de l'image AFM 1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ et (c) Spectre SAXS.

2.1.3. Caractérisation de l'organisation des films après recuit

L'étude en température réalisée dans la partie 2.1.1, nous a montré que la plage optimale de température pour le recuit thermique du copolymère était assez restreinte. Nous avons sélectionné la température de 170°C pour le recuit thermique qui semble être le point de plus grande mobilité du MH-*b*-PS. Par ailleurs, la mesure TGA du MH montre un début de dégradation du MH aux alentours de 170°C. C'est pourquoi, nous avons également réalisé des études sur des films recuits à une température un peu plus basse de 150°C.

Les films minces de MH-*b*-PS ont été placés dans une étuve pendant 24h à la température de 150°C ou 170°C. Les films ont ensuite été caractérisés par AFM et les images obtenues sont présentées par la figure II.7.

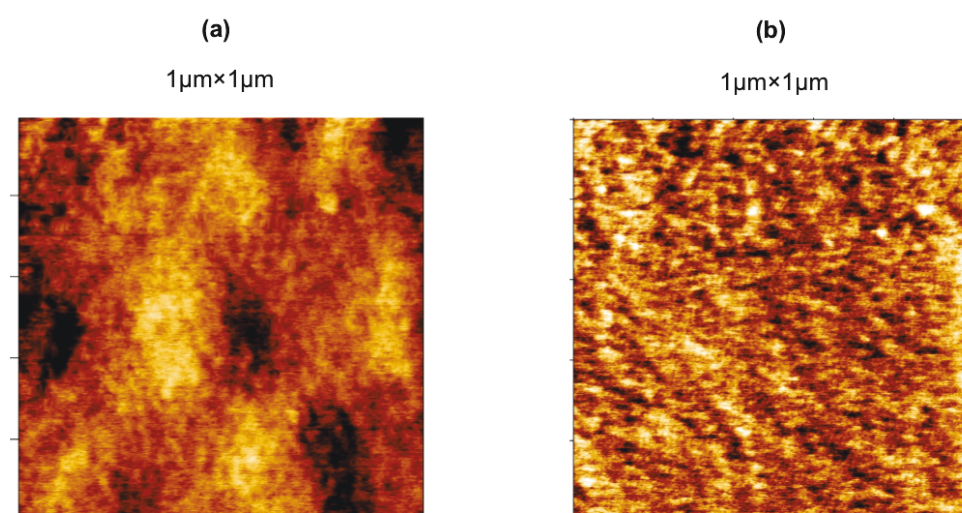


Figure II.7. Image AFM en mode topographie et en mode contraste de phase du MH-*b*-PS après recuit thermique à une température de (a) 170°C et (b) 150°C

Les mesures ont été réalisées avec un AFM VEECO en mode tapping. Le rayon de courbure des pointes utilisées pour faire ces mesures est inférieur à 10 nm, ce qui doit permettre la résolution spatiale des motifs attendus d'environ 10 nm comme dans le cas des structures sphériques observées avant recuit (partie 2.1.3). Cependant, les mesures AFM réalisées sur les films recuit thermiquement (figure II.7) ne montrent pas d'organisation du MH-*b*-PS et ce malgré un mode opératoire optimisé et l'utilisation de pointes AFM de différentes fréquences de résonnances allant de 50kHz à 300kHz et une constante de raideur testée entre 5N/m et 30N/m.

Avec l'objectif de vérifier l'absence de motifs auto-organisés, nous avons réalisé des analyses par mesure SAXS des films recuit thermiquement. La figure II.8 montre les spectres SAXS du MH-*b*-PS recuit à 170°C et à 150°C. Contrairement à ce que laissait entendre les mesures AFM, les spectres SAXS montrent une organisation des films de MH-*b*-PS pour les deux températures de recuit. Une organisation du type hexagonale pour le recuit à 170°C est visible mais avec des pics assez larges, et une organisation cubique centrée pour le recuit à 150°C avec cette fois des pics plus marqués. Une première information sur les dimensions caractéristiques de l'auto-organisation du MH-*b*-PS est donné par la position du pic principal de diffusion qui se trouve dans le cas du recuit à 170°C à une position $q = 0,68 \text{ nm}^{-1}$ soit un diamètre du motif de 9,2 nm ($d = 2\pi/q$) et pour le recuit à 150°C un diamètre de 8,4 nm.

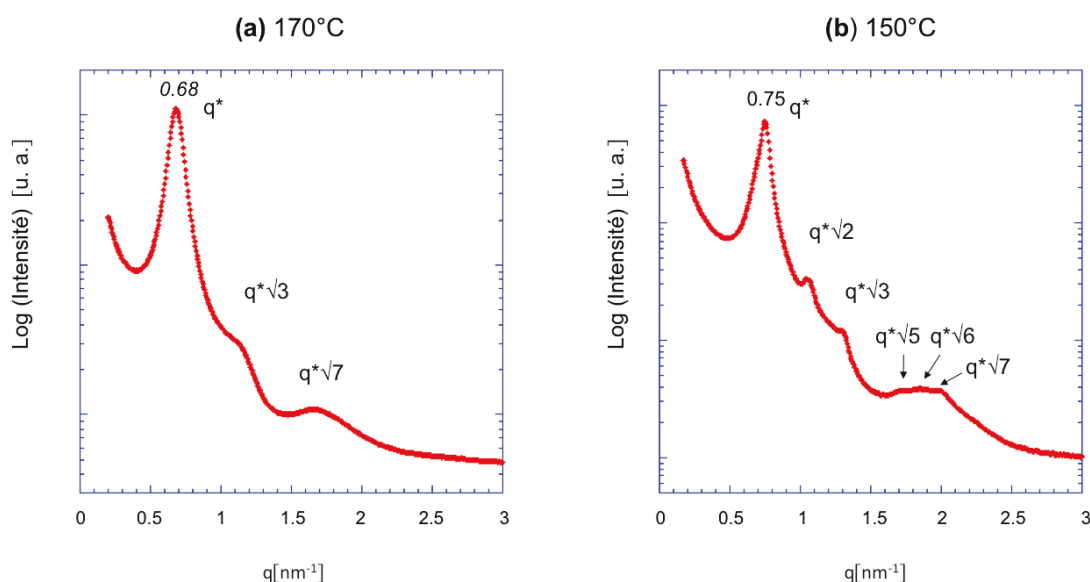


Figure II.8. Spectres SAXS des films de MH-*b*-PS recuit pendant 24h à une température de 170°C (a) et 150°C (b)

Ces premiers résultats sur l'auto-organisation des films de MH-*b*-PS soulèvent les questions suivantes :

- Par quel mécanisme le recuit thermique agit sur le copolymère pour aboutir à deux types d'organisation ?
- Est-il possible d'obtenir avec ce copolymère une organisation de plus grande qualité ?

2.2. Auto-organisation des films de MH-*b*-PS par recuit sous solvant

2.2.1. Dispositif expérimental

Le traitement sous vapeur de solvant dit « recuit » sous solvant est une méthode d'auto-organisation des films de copolymère alternative au recuit thermique qui a fait son apparition il y a une quinzaine d'années en permettant aux chaînes du copolymère d'acquiescer de la mobilité à température ambiante loin des conditions de dégradation du copolymère [Alb 98, Kno 04, Cav 05]. En outre, le recuit sous solvant des copolymères à blocs s'est révélé avoir une action supplémentaire par rapport au recuit thermique en offrant la possibilité de contrôler l'orientation des domaines organisés [Kim 04, Mok 11] ainsi que leur morphologie [Gow 10, Got 12] en modifiant la composition du solvant de recuit. Malgré un temps de recuit pour le moment en moyenne plus long que le recuit thermique, le recuit sous solvant connaît actuellement un élan grâce au développement des copolymères à fort paramètre d'incompatibilité dit « high- χ » pour lesquels ce type de recuit semble être beaucoup plus efficace que le recuit thermique.

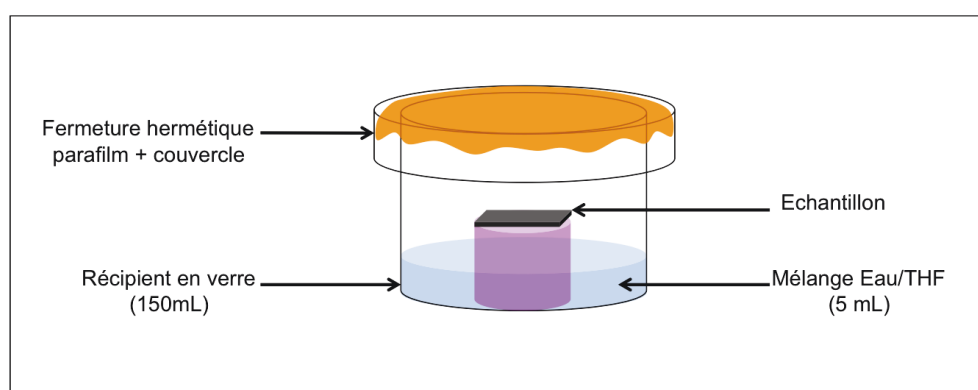


Figure II.9. Dispositif expérimental utilisé pour le recuit sous solvant.

Nous avons réalisé un premier test de recuit sous solvant pour réaliser l'organisation du MH-*b*-PS. Le solvant choisi doit être le mieux adapté possible à ce copolymère hybride et présenter une température d'évaporation suffisamment basse pour permettre l'élimination du solvant après recuit à température ambiante. Les solvants simples n'étant pas suffisamment performants pour solubiliser ce copolymère composé à la fois d'un bloc hydrophile et d'un bloc hydrophobe, nous sommes tourné vers le mélange de deux solvants, un bon solvant pour le MH et un bon solvant pour le PS. L'eau et le THF, solvants miscibles, se sont présentés comme les candidats idéaux car présentant en plus une température d'évaporation satisfaisante ($<100^{\circ}\text{C}$). Le dispositif expérimental pour réaliser ce recuit sous solvant est décrit en figure II.9. Il s'agit d'un récipient en

verre au fond duquel est placé le mélange des deux solvants, l'échantillon est surélevé grâce à un support, le tout est fermé hermétiquement grâce à du parafilm sur lequel est posé un couvercle.

2.2.2. Premiers résultats d'auto-organisation du MH-*b*-PS par SVA

Les premiers résultats d'auto-organisation du film de MH-*b*-PS par recuit sous solvant réalisé avec un mélange de solvant liquide (50% Eau / 50% THF) massique pendant une durée de 24h sont présentés par la figure II.10. Les images AFM de la figure II.10 montrent très clairement une auto-organisation du copolymère, confirmée par le spectre SAXS (figure II.10.b) qui met en évidence une organisation cylindrique hexagonale de grande qualité (ordre 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{9}$ et $\sqrt{12}$). La période du motif obtenue est de 11 nm par SAXS et de 13,1 nm par AFM. L'image AFM nous montre aussi que l'organisation hexagonale de grande qualité s'explique, entre autre, par la formation avec ce copolymère de cylindres assez rectilignes.

La comparaison des spectres SAXS obtenus sur les films de MH-*b*-PS recuit soit thermiquement (figure II.8) soit sous solvant (figure II.10.b) montre que le recuit sous solvant est bien plus performant pour organiser le copolymère MH-*b*-PS. Rappelons que ces traitements ont pour objectif de rendre les chaînes du copolymère suffisamment mobiles afin qu'elles puissent se ré-organiser, soit en passant la T_g pour le recuit thermique, soit en absorbant du solvant dans le cas du SVA. Il semble donc que dans le cas du MH-*b*-PS, le recuit sous solvant soit une méthode plus efficace que le recuit thermique pour apporter de la mobilité aux chaînes.

On peut noter que dans le cas du SVA, l'analyse par AFM s'est révélée être une méthode très performante pour observer l'organisation en surface des échantillons, les images montrent en particulier un très bon contraste entre les deux phases du copolymère dans le cas du mode d'imagerie par contraste de phase. L'image en mode topographie quant à elle révèle un contraste très faible entre les deux phases montrant localement une faible rugosité de la surface (< 1 nm). L'imagerie en contraste de phase présente l'avantage de s'affranchir du relief de l'échantillon. Sa performance s'explique aussi par le grand contraste existant entre la phase hydrophile (MH) et la phase hydrophobe (PS) car cette différence d'hydrophobicité entre les deux phases modifie l'interaction de la pointe AFM avec les deux blocs. En effet, l'existence d'un ménisque d'eau à l'extrémité de la pointe AFM due à la condensation de la vapeur d'eau présente dans l'air, produit une interaction plus forte de la pointe avec le bloc hydrophile qu'avec le bloc hydrophobe.

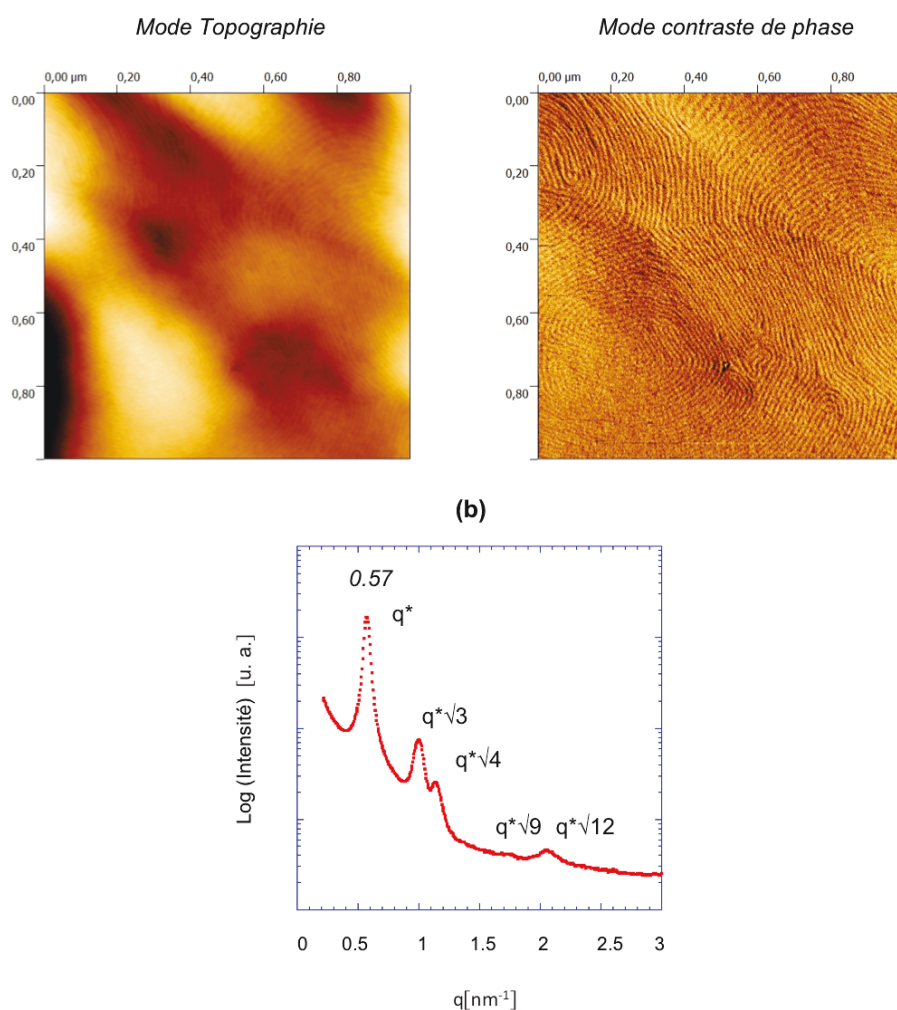


Figure II.10. MH-*b*-PS organisé par SVA (50% Eau / 50% THF) caractérisé par Image AFM en mode topographie et en mode contraste de phase ($1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) (a) et Spectre SAXS (b)

2.2.3. Effet de la composition du solvant de recuit

Les résultats précédents d'organisation ont été obtenus avec un solvant utilisé pour le recuit du film de copolymère de composition (50% Eau / 50% THF). Un deuxième recuit sous solvant de composition différente (10% Eau / 90% THF) a été réalisé. La comparaison des deux organisations des films de MH-*b*-PS obtenues est présentée par la figure II.11.

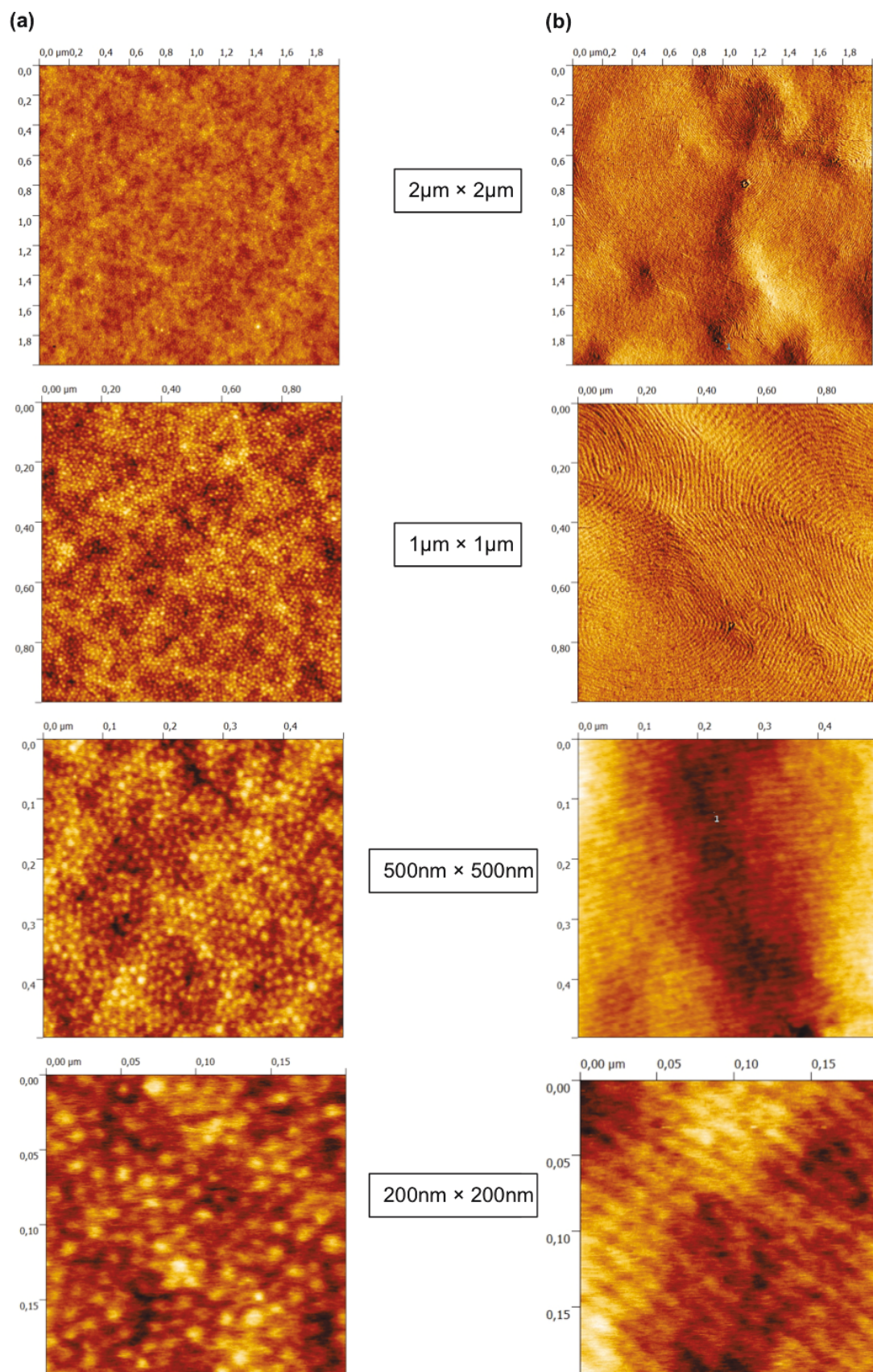


Figure II.11. Effet de la composition du solvant sur l'auto-organisation des films analysé par AFM
 (a) solvant : 10% Eau / 90% THF (b) solvant : 50% Eau / 50% THF

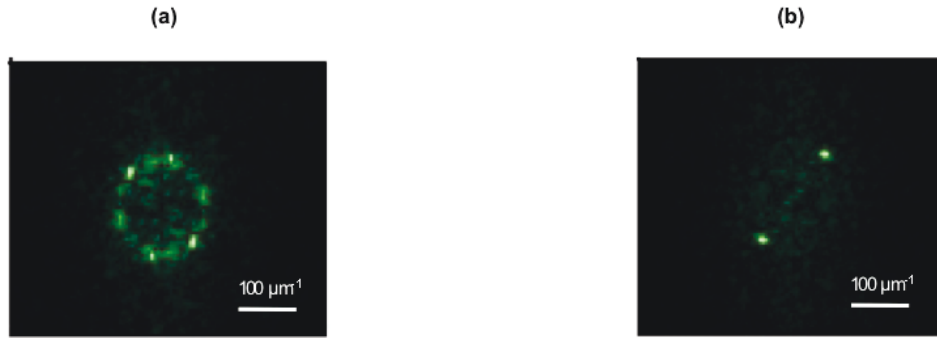


Figure II.12. Transformée de Fourier des images AFM 200 nm×200nm de la figure 6 pour les compositions de solvant (a) 10% Eau / 90% THF et (b) 50% Eau / 50% THF.

La figure II.11 montre que l'on obtient deux types d'organisation des films de MH-*b*-PS suivant la composition du solvant de recuit. Une organisation établie comme étant cylindrique horizontale par les mesures SAXS précédentes (partie 2.2.2) et obtenue pour un traitement sous solvant, avec un solvant composé de 50% Eau / 50% THF. Et une organisation qui peut être interprétée d'après les mesures AFM, soit comme une organisation du type sphérique ou soit du type cylindrique verticale dans le cas du solvant de recuit composé de 10% Eau / 90% THF. Les transformées de Fourier en figure II.12 des images AFM 200nm×200nm des deux types d'organisation précédentes indiquent que l'organisation obtenue avec le solvant 10% Eau / 90% THF présente selon le plan horizontal une symétrie hexagonale légèrement déformée avec une dimension caractéristique moyenne de 13,5 nm (figure II.12.a). Dans le cas de l'organisation obtenue avec le solvant de recuit composé de 50% Eau / 50% THF, la TF confirme la symétrie linéaire avec une dimension caractéristique de 13,1 nm.

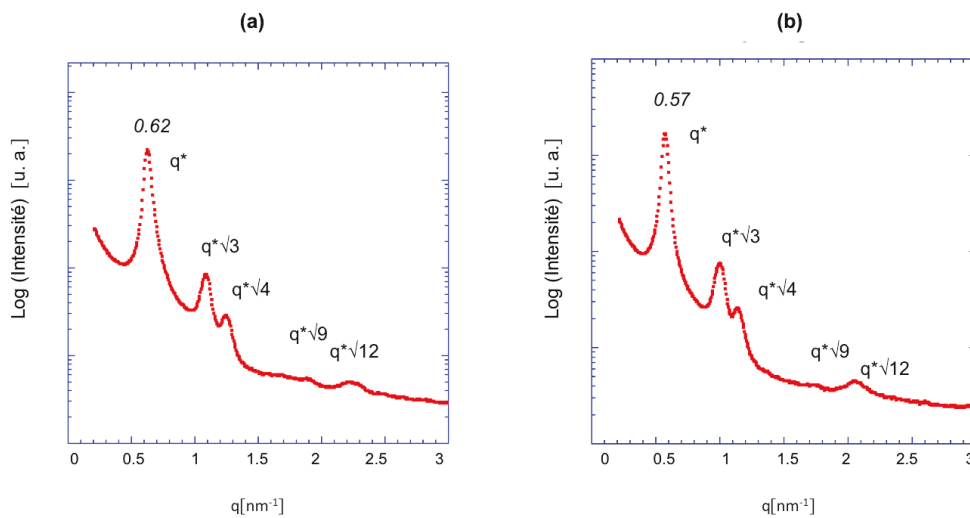


Figure II.13. Spectres SAXS réalisés sur des échantillons de MH-*b*-PS traités sous solvants composés de (a) 10% Eau / 90% THF ou (b) 50% Eau / 50% THF.

La figure II.13 présente les mesures SAXS réalisées pour les deux compositions de solvant afin de compléter l'analyse surfacique menée par AFM par une caractérisation en volume de l'organisation des films. Dans les deux cas nous obtenons des spectres très similaires caractérisés par une organisation hexagonale de qualité mais avec cependant, une différence au niveau de la position des pics. Nous relevons une période de 11 nm pour les cylindres horizontaux obtenus par recuit sous solvant avec le solvant de composition 50% Eau / 50% THF et pour le film recuit avec le solvant de composition 10% Eau / 90% THF, le spectre SAXS indique une période plus faible de 10,1 nm.

La mise en relation des morphologies surfaciques observées par AFM et des morphologies des films déduites des spectres SAXS conduirait à penser que les films de MH-*b*-PS recuit avec le solvant 50% Eau / 50% THF s'auto-organisent suivant un réseau hexagonal de cylindres dans le plan tandis que les films recuit avec le solvant 10% Eau / 90% THF s'auto-organisent suivant un réseau hexagonal de cylindres perpendiculaires au substrat. Cependant, comme nous l'avons expliqué en introduction, les mesures par AFM et par SAXS sont réalisées sur des films présentant des épaisseurs très différentes, de l'ordre de la dizaine de nanomètre pour la mesure AFM et la dizaine de micromètre pour la mesure SAXS. La mesure SAXS n'est donc pas l'outil approprié pour caractériser la morphologie en volume des films minces. Il ne serait donc pas rigoureux d'exploiter les résultats des mesures SAXS pour déduire la morphologie des films minces. Ces mesures SAXS ont tout de même l'intérêt de confirmer que les films de MH-*b*-PS ne s'organisent pas seulement en surface sous l'effet du recuit sous solvant mais présente bien une organisation dans le volume du film. De plus, le profil des spectres SAXS obtenus montre une assez bonne qualité d'organisation du MH-*b*-PS.

La caractérisation exacte de la morphologie en volume des deux types de films minces sera réalisée par mesure GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-rays Scattering) dans le chapitre suivant. Pour le moment, la dénomination des organisations des films minces sera basée uniquement sur la description surfacique faite par la mesure AFM des films minces : d'une part l'obtention d'une organisation cylindrique horizontale dans le cas du solvant de composition (50% Eau / 50% THF) et d'autre part l'obtention d'une organisation sphérique dans le cas du solvant de composition (10% Eau / 90% THF).

2.2.4. Evolution de l'organisation du film de MH-*b*-PS en fonction de la composition du solvant liquide

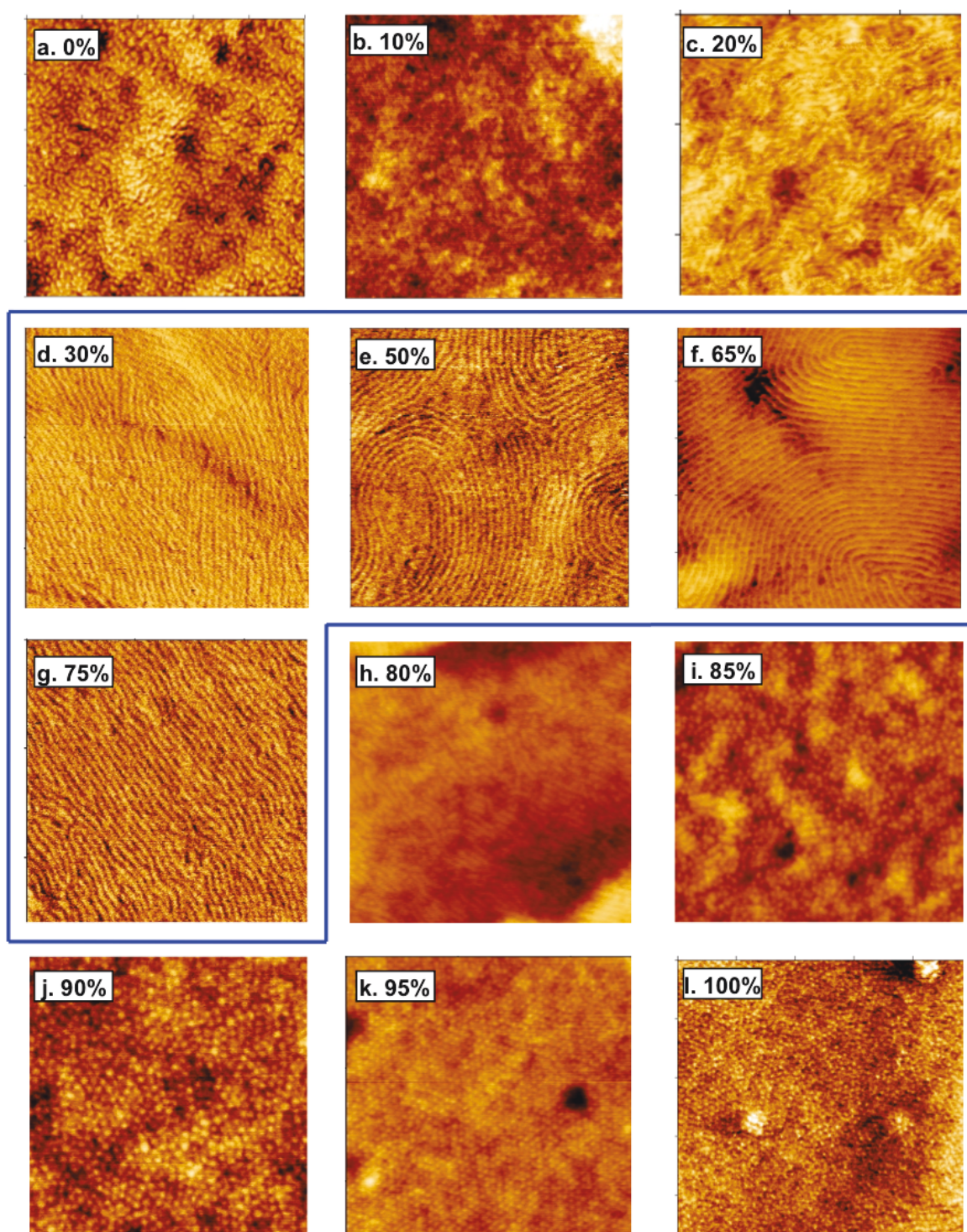


Figure II.14. Images AFM (500nm×500nm) de la surface des films de MH-*b*-PS après traitement sous vapeur de différents mélanges de solvant Eau/THF.

Les pourcentages indiqués correspondent à la proportion de THF dans le mélange liquide Eau/THF.

Nous avons vu que le recuit sous solvant permettait non seulement d'auto-organiser le copolymère mais aussi d'obtenir différentes morphologies. Nous avons donc réalisé une analyse de l'organisation du film de MH-*b*-PS en soumettant les échantillons à des compositions du mélange Eau/THF dont la concentration en THF a été variée de 0% à 100% du mélange de solvant. Les images AFM obtenus sur ces films sont présentées en figure II.14.

La série des images AFM de la figure II.14 nous permet de constater que l'organisation cylindrique horizontale (encadré bleu) est obtenue pour une large plage de concentration en THF du solvant de recuit du film allant de 30% THF à 75% THF. Les films traités par un solvant contenant très peu de THF (0% et 10%) ne présentent pas d'organisation. C'est seulement à partir d'une composition du solvant avec 20% THF que l'on observe l'apparition de cylindres sur la surface du film avec cependant, des cylindres présentant une morphologie beaucoup plus courbe que les cylindres rectilignes de l'encadré bleu. Pour une concentration en THF plus élevée (80% et 85%) on observe une structure intermédiaire présentant un mélange entre les cylindres horizontaux et les sphères avec une diminution du nombre de cylindres horizontaux lorsque la concentration en THF augmente. Enfin, pour 90% THF et 95% THF, on retrouve l'organisation sphérique suivant un réseau hexagonal obtenue précédemment. Pour la concentration 100% THF, il semble que le film soit constitué de structures sphériques de taille plus petites.

Des mesures SAXS présentées par la figure II.15 ont été réalisées pour les différentes compositions de solvant de recuit afin d'essayer d'identifier par SAXS sur les films très épais les différentes morphologies repérées par AFM (figure II.14). La figure II.15 indique que le recuit sous solvant 100% THF aboutit à une structure cubique centrée. Cette structure cubique centrée est assez proche de la structure du film de copolymère avant recuit mais présente un ordre de meilleure qualité. Ainsi, le recuit 100% THF agit sur le copolymère en apportant seulement de la mobilité aux chaînes de PS, ce qui permet aux structures sphériques, constituées d'un cœur de MH et d'une couronne de PS, d'améliorer leur organisation cubique centrée mais sans réellement modifier leur morphologie et leur dimension caractéristique ($d_{\text{avant recuit}} = 7,95 \text{ nm}$ et $d_{100\% \text{ THF}} = 8,05 \text{ nm}$) puisque le MH n'absorbe pas de solvant et donc n'acquiert pas de mobilité. Par contre à partir de 95% THF, où seulement une faible proportion d'eau est introduite dans la vapeur, le système se réorganise en un réseau hexagonal avec un déplacement notable du pic principal du spectre SAXS. La dimension caractéristique passe ainsi de $d = 8,05 \text{ nm}$ à $d = 10 \text{ nm}$. Concernant les autres concentrations en THF (90%, 80% et 50%) les spectres obtenues sont similaires et de qualité équivalente excepté un déplacement des pics vers les petites valeurs de q quand la quantité en THF dans la vapeur diminue (ou que l'eau augmente) en passant de $d = 10 \text{ nm}$ pour 95% THF

à $d = 11$ nm pour 50% THF, ce qui s'explique par le gonflement du bloc de MH composant les cylindres lorsque la quantité d'eau augmente.

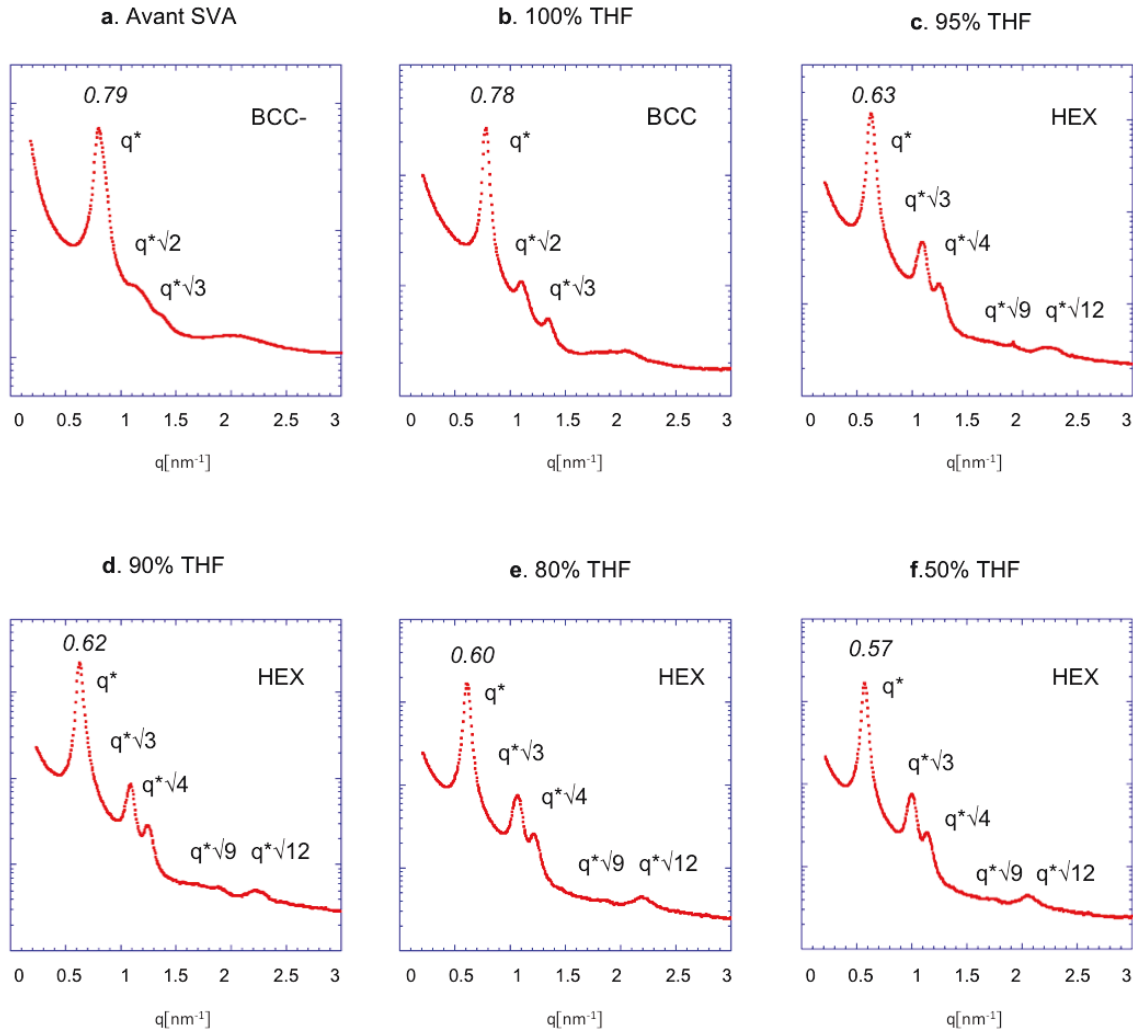


Figure II.15. Spectres SAXS obtenus sur des films de MH-*b*-PS avant recuit sous solvant (a) et après recuit avec des solvants contenant une proportion variable de THF (b).

Nous constatons donc que la présence ou l'absence d'eau dans le solvant de recuit a un impact sur la morphologie de la phase organisée avec d'après les spectres SAXS, l'obtention d'une morphologie sphérique lors d'un recuit sans vapeur d'eau et d'une morphologie cylindrique pour un recuit avec vapeur d'eau. En effet, l'introduction d'eau dans le système va provoquer le gonflement de la phase MH, l'équilibre volumique entre la phase PS et la phase MH est donc fortement modifié. Nous observons ainsi, que le critère de la fraction volumique utilisé pour prédire la morphologie de la phase est dans ce cas totalement dépendant du solvant utilisé pour le recuit puisque celui-ci aura un impact sur le volume respectif des phases du copolymère. Pour que la prédiction de la morphologie du film après recuit soit fiable, la fraction volumique du

copolymère doit donc être évaluée en condition réelle, c'est-à-dire dans les conditions du recuit sous solvant et non à sec comme c'est le cas pour le recuit thermique.

On peut noter, que les analyses par SAXS ont permis de différencier fortement le cas des films recuit avec 100% THF (organisation BCC) de ceux recuits avec addition d'eau (organisation HEX). En revanche, l'analyse par SAXS ne permet pas de mettre en évidence les changements de morphologies en fonction de la composition Eau/THF du solvant de recuit observés par AFM sur les films minces.

2.2.5. Evolution de l'organisation du film de MH-*b*-PS en fonction de la composition de la vapeur du solvant de recuit

Nous venons de voir que la composition du solvant de recuit avait un impact fort sur le type d'organisation des films de MH-*b*-PS. Cependant, jusqu'à présent nous avons considéré seulement la composition du liquide présent au fond du récipient alors que c'est bien sûr la composition de la phase vapeur du solvant qui a un impact sur le film. La figure II.16 met en relation les différentes organisations des films minces obtenues avec le diagramme binaire d'équilibre liquide/vapeur du mélange Eau/THF qui représente la composition de la vapeur du mélange de solvant en fonction de la composition de la phase liquide du solvant [Gme 81]. En plaçant sur le diagramme binaire (figure II.16), les images AFM des films obtenus pour les différentes compositions du solvant de recuit (figure II.14), il est possible de voir que la plage de valeur de 30% THF à 75% THF aboutissant à la morphologie cylindrique horizontale correspond sur le diagramme binaire à un grand plateau indiquant que tout au long de cet intervalle où la composition en THF et en Eau du liquide varie, la composition de la vapeur quant à elle reste à peu près constante. En revanche, pour une concentration en THF du solvant liquide inférieure à 10%, on observe une forte chute de la composition en THF de la phase vapeur. Par conséquent, la non organisation du copolymère serait corrélée à la forte diminution du THF au sein de la vapeur alors que l'organisation « sphérique » correspondrait à une forte augmentation du THF au sein de la vapeur à l'autre extrémité du diagramme. L'organisation cylindres courbes observée à 20% THF dans la phase liquide constituerait la situation intermédiaire, à gauche du diagramme entre le plateau et la chute en THF au sein de la vapeur. Enfin, les organisations du type mélange de cylindres et de sphères observées à 80% et 85% de THF correspondraient à la situation intermédiaire à droite du diagramme entre le plateau et la forte augmentation en THF de la vapeur.

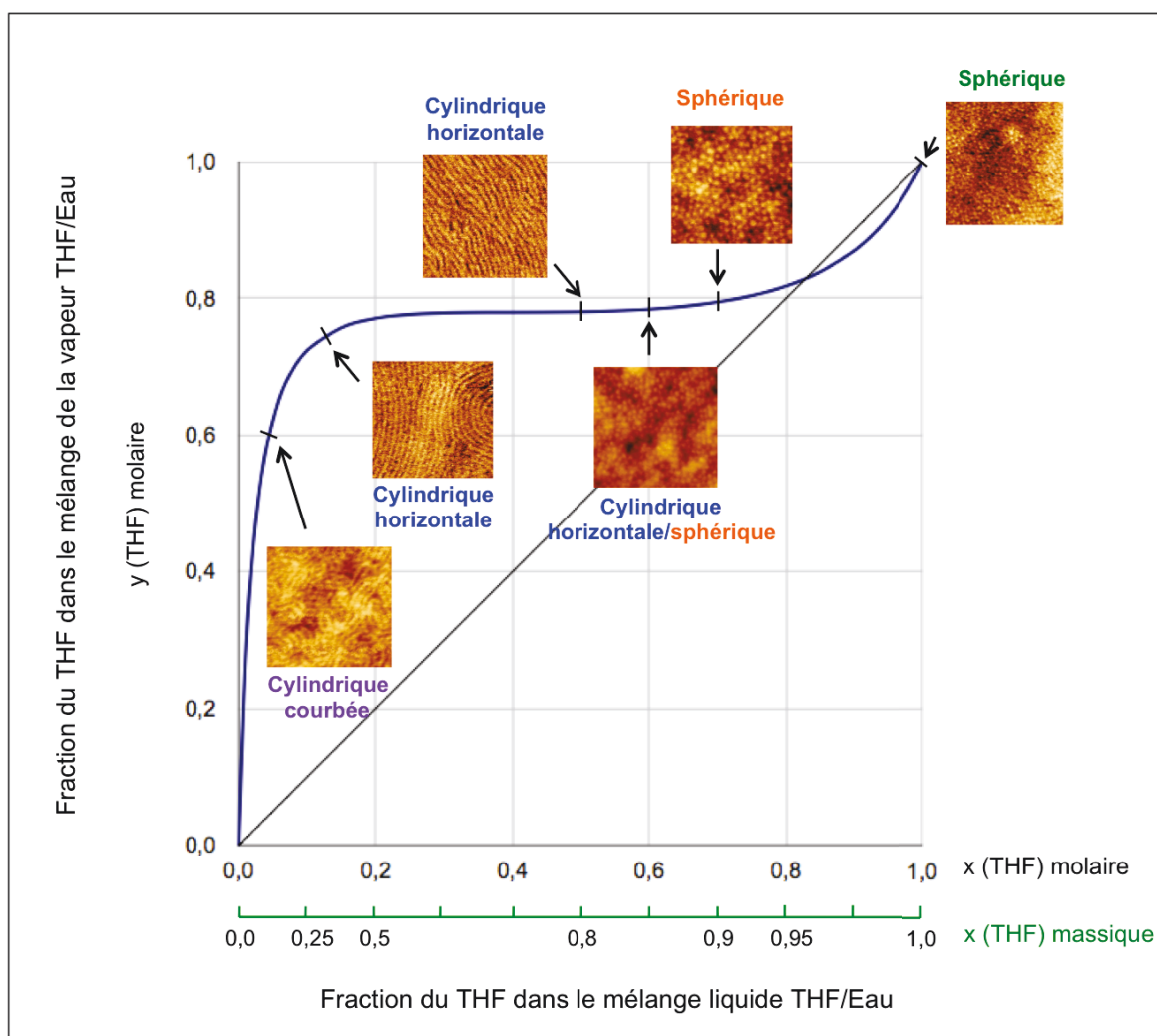
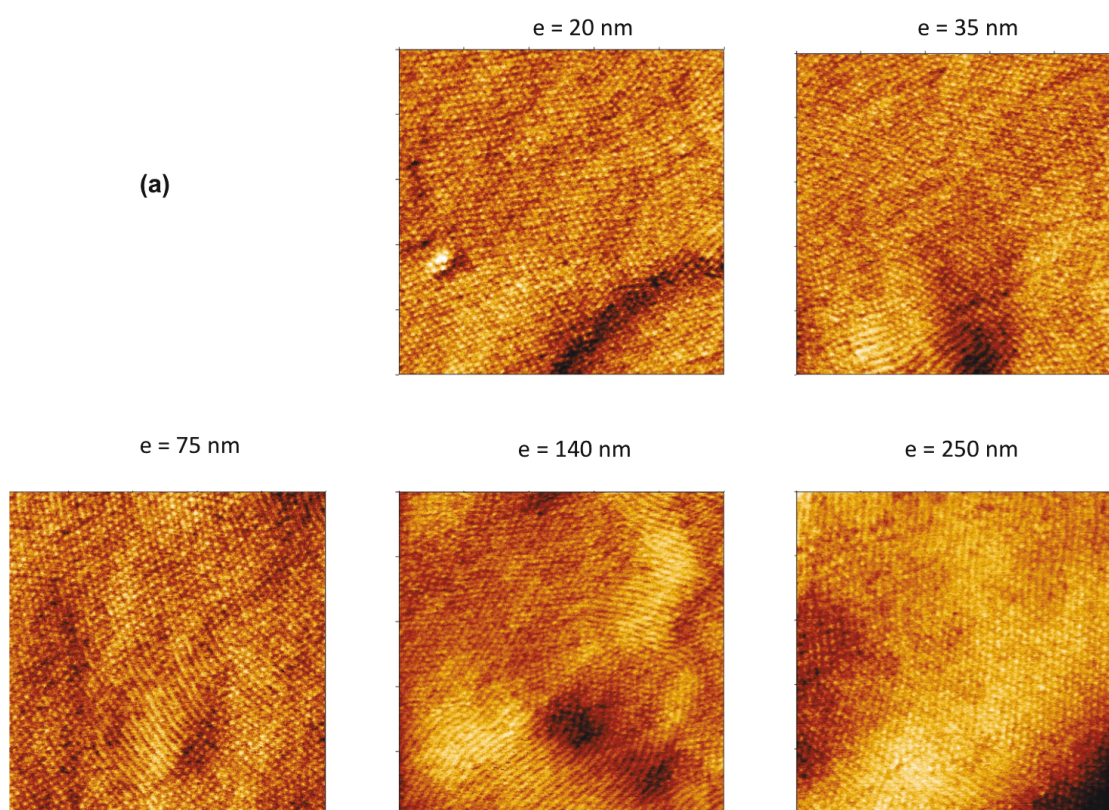


Figure II.16. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur du mélange de solvant THF/Eau à température ambiante.

2.2.6. Effet de l'épaisseur

Afin d'étudier l'effet de l'épaisseur du film de MH-*b*-PS sur son organisation, nous avons sélectionné les deux conditions suivantes pour la composition de solvant ; 10% Eau / 90% THF et 50% Eau / 50% THF qui permettent d'obtenir les deux organisations caractéristiques : cylindrique horizontale et sphérique. Ces organisations ont été obtenues jusqu'à présent pour des films de copolymère de 35 nm d'épaisseur. La figure II.17 présente les images AFM 500 nm×500 nm des films de MH-*b*-PS après traitement sous solvant ($t = 24\text{h}$) pour des épaisseurs de 20 nm, 35 nm, 75 nm, 140 nm et 250 nm correspondant à des solutions de concentration massique de 0,25%, 0,5%, 1%, 2% et 4% respectivement.



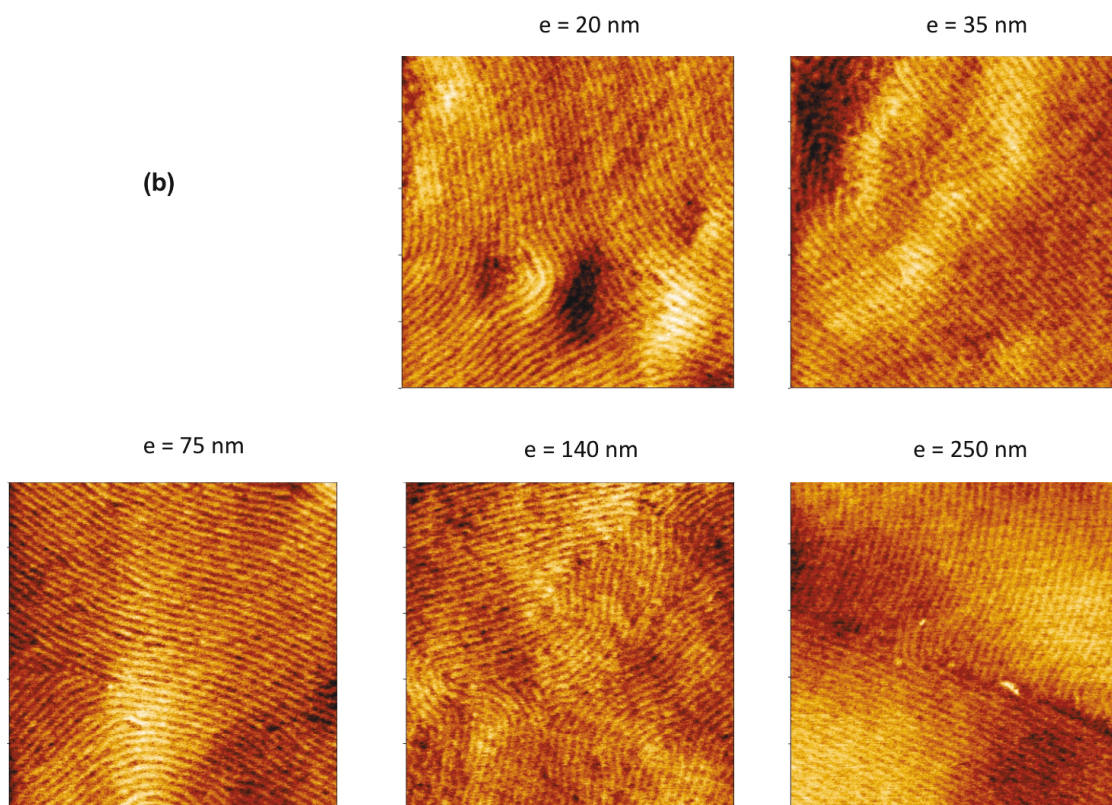


Figure II.17. Evolution de l'organisation des films de MH-*b*-PS en fonction de l'épaisseur pour deux compositions de solvant : (a) 10% Eau / 90% THF et (b) 50% Eau / 50% THF.

Nous pouvons constater que l'épaisseur du film de MH-*b*-PS ne semble pas avoir d'influence sur la nature de son organisation dans la mesure d'une variation allant de 20 nm à 250 nm.

2.2.7. Conclusion

L'étude menée ci-dessus, a permis de montrer que le MH-*b*-PS dispose de forte capacité d'auto-organisation par traitement sous solvant conduisant à la formation de motifs dont la période est comprise entre 10 nm et 13 nm suivant la composition du solvant et la technique de caractérisation utilisée. Nous avons pu constater que le type d'organisation du système dépendait de la composition en Eau et en THF de la phase vapeur du solvant et que cette organisation semble indépendante de l'épaisseur du film dans un domaine allant de 20 nm à 250 nm d'épaisseur.

Les analyses par SAXS ont identifié deux types d'organisations des films de MH-*b*-PS : une morphologie du type sphérique BCC obtenue pour un recuit avec un solvant 100% THF et une morphologie du type cylindrique HEX dès que de l'eau est présente dans la vapeur de solvant. Nous obtenons ainsi pour le copolymère « rod-coil » MH-*b*-PS des résultats similaires à ceux obtenus par Gowd *et al.* [Gow 10] et Paik *et al.* [Paik 10] qui observent respectivement sur le poly(styrène)-*b*-poly(4-vinylpyridine) et le poly(α -methylstyrene)-*b*-poly(4-hydroxystyrène), la transition d'un système sphérique vers un système cylindrique en modifiant la sélectivité du solvant de recuit vis à vis des blocs du copolymère.

Parmi les films organisés avec un solvant de recuit Eau/THF, contrairement aux mesures par SAXS, les mesures AFM distinguent deux types d'organisations des films : une organisation que nous avons appelée « sphérique » pour les recuits Eau /THF avec THF $\geq 80\%$ et une organisation composée de cylindres horizontaux pour les recuits Eau /THF avec THF $< 80\%$. La combinaison des résultats SAXS et AFM conduirait à penser que selon certaines conditions sur la composition de la vapeur lors du recuit sous solvant, les films de MH-*b*-PS s'organiseraient selon un réseau hexagonal de cylindres verticaux. Cependant, l'absence d'influence de l'épaisseur du film sur cette organisation mais en doute le réalisme d'un film composé de cylindres verticaux sur une épaisseur allant jusqu'à 250 nm. En effet, les travaux réalisés jusqu'à présent sur le contrôle de l'orientation des cylindres par SVA ont montré qu'en général l'épaisseur des films avait un impact sur l'orientation des cylindres [Kno 02, Han 08].

Par ailleurs, pour des raisons de contrainte d'épaisseur et de substrat, lors de la préparation des échantillons, l'analyse par SAXS n'est pas l'outil d'analyse approprié pour déterminer de manière rigoureuse et sans équivoque la nature de l'organisation des films minces. Pour ces raisons, une analyse par GISAXS des films minces sera réalisée et présentée dans le chapitre III afin d'établir de manière définitive la nature de l'organisation du MH-*b*-PS lorsque les films minces sont exposés aux différentes compositions des vapeurs de solvant.

Dans la partie suivante, une étude au cours du temps de l'évolution de l'organisation des films lors du recuit thermique et du traitement sous vapeur de solvant a été réalisée afin de tenter d'identifier des étapes dans le mécanisme à l'origine des différentes organisations des films de MH-*b*-PS.

3. Etude de l'organisation des films de MH-*b*-PS au cours du temps

3.1. Cas du recuit thermique

3.1.1. Evolution de l'organisation au cours du temps

Nous avons analysé par SAXS la structure des films de MH-*b*-PS recuits à 150°C ou 170°C pour des durées de 0h à 24h. Les résultats sont représentés par la figure II.18.

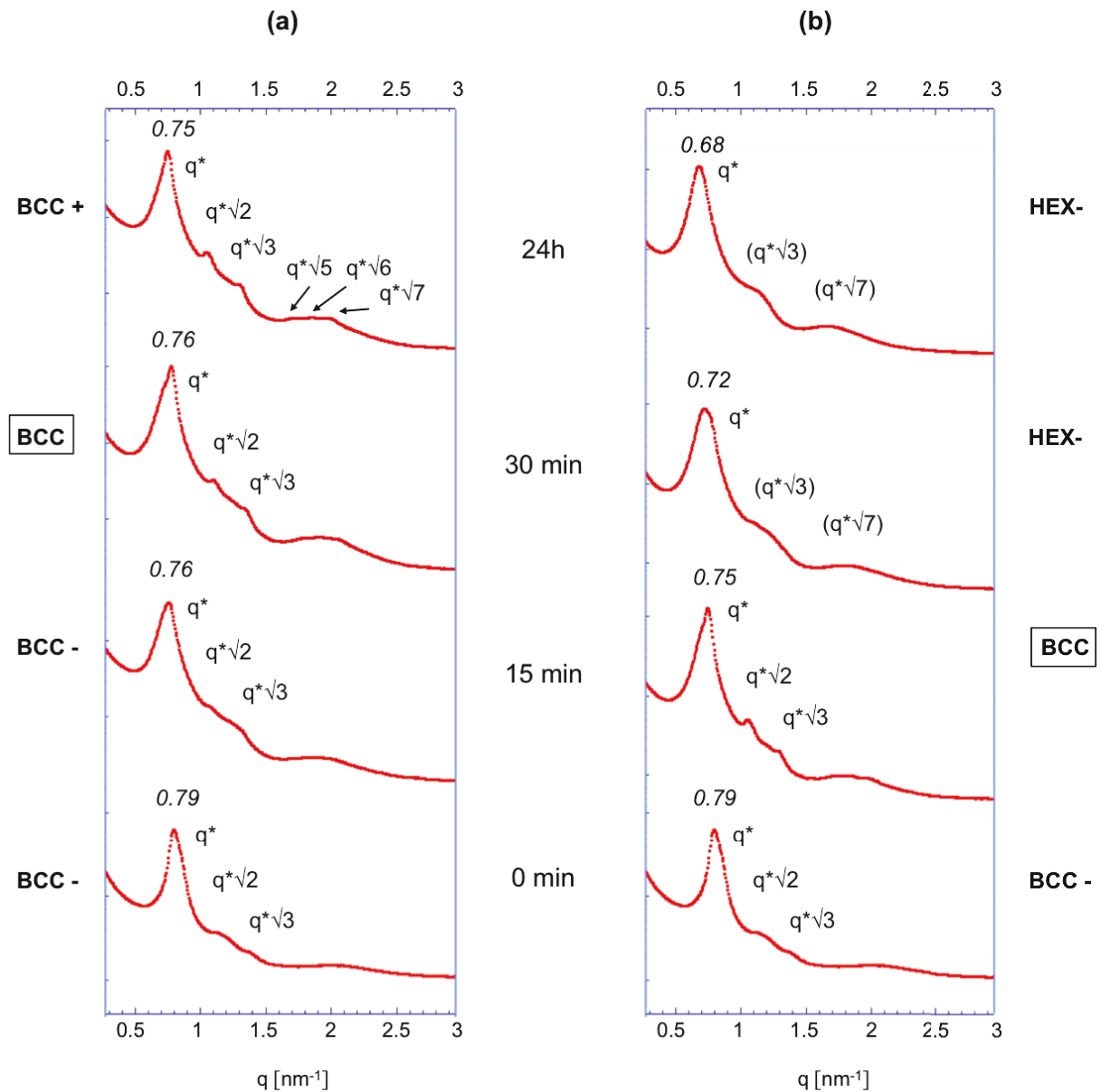


Figure II.18. Evolution au cours du temps de l'organisation du MH-*b*-PS lors du recuit thermique 150°C (a) ou 170°C (b)

Seulement les durées des recuits thermiques présentant des changements caractéristiques de l'organisation sont présentées. Nous pouvons constater que dans le cas des deux températures, l'organisation finale observée après 24h de recuit est déjà atteinte après 30 min de recuit.

Par ailleurs, l'organisation initiale des films avant recuit correspond à un agencement sphérique suivant une configuration cubique centrée, notée « BCC- » car il s'agit d'une organisation cubique centrée de moindre qualité. Il s'agit de l'organisation initiale et spontanée du film qui précède tous les traitements de recuit (thermique ou SVA). Comme vu dans la partie 2.1.2, cette organisation résulte du dépôt à la tournette de la solution de MH-*b*-PS qui se retrouve sous forme de structures sphériques du fait de la dissolution non complète du MH-*b*-PS en solution THF. Le pic principal de diffusion se situant à $q = 0,79 \text{ nm}^{-1}$ traduit que la taille de ces structures est de $d = 7,95 \text{ nm}$. Après 15 min de recuit, une organisation BCC de meilleure qualité se met en place dans le cas du recuit thermique à 170°C alors que pour le recuit à 150°C la qualité de l'organisation du film n'est pas modifiée. Cependant, dans les deux cas les pics de diffusion se déplacent vers les faibles valeurs de q en passant de $0,79 \text{ nm}^{-1}$ à $0,76 \text{ nm}^{-1}$ (150°C) et à $0,75 \text{ nm}^{-1}$ (170°C), ce qui est cohérent avec une dilatation des chaînes causée par l'augmentation de la température. Après 30 min de recuit, on obtient à 150°C une organisation BCC équivalente à celle obtenue à 170°C après 15 min de recuit. L'organisation à 170°C connaît une forte modification puisque l'organisation BCC disparaît pour laisser place à une organisation hexagonale mal définie accompagnée d'une augmentation de la taille des domaines à $d = 9,2 \text{ nm}$. Après 24h de recuit on retrouve les mêmes spectres de diffusion qu'à 30 min comme mentionné précédemment.

Il semble que l'organisation BCC de qualité obtenue après un recuit à 150°C soit le résultat de l'amélioration d'une organisation déjà existante. En offrant de la mobilité aux chaînes, l'augmentation de température a permis la ré-organisation des structures sphériques de MH-*b*-PS déposés initialement sur la surface.

La mise en place dans le cas du recuit à 170°C d'une organisation BCC aux temps court identique à l'organisation finale obtenue avec le recuit thermique à 150°C doit s'expliquer par l'inertie thermique du système qui pendant les premières minutes du recuit est soumis à une température inférieure à 170°C . Une fois la température de 170°C établie dans tout le système (après 15 min), on observe la disparition du réseau BCC et l'apparition d'une ébauche de réseau hexagonal. Comme vu en partie 2.1.1, la température de 170°C induit un maximum de mobilité des chaînes mais correspond aussi au début de la dégradation du MH. En augmentant la température de 150°C à 170°C , le début de la dégradation du MH doit causer une augmentation

du volume des chaînes, déstabilisant le réseau sphérique et entraînant une transition vers un réseau cylindrique rendu possible par la mobilité supplémentaire acquise par les chaînes de MH. Cependant, étant donné la proximité de la zone de dégradation du MH à cette température, les modifications physico-chimiques du MH causées par l'augmentation de la température ne doivent pas permettre l'obtention d'un réseau hexagonal cylindrique de qualité.

3.1.2. Combinaison d'un recuit thermique et d'un recuit sous vapeur de solvant

L'effet sur l'organisation des films de MH-*b*-PS de la combinaison d'un recuit thermique avec un recuit sous solvant a été étudié en soumettant les échantillons recuit thermiquement à 150°C et 170°C pendant 24h à un traitement sous solvant composé de 50% Eau / 50% THF. Les résultats sont présentés par la figure II.19.

Dans le cas du recuit à 150°C, le traitement sous vapeur de solvant a conduit à une organisation hexagonale de qualité équivalente à celle obtenue avec un recuit sous solvant simple. En revanche, dans le cas du recuit à 170°C, le recuit sous vapeur de solvant n'a eu aucun effet sur l'organisation et on observe simplement un déplacement des pics vers les faibles valeurs de q correspondant probablement à un gonflement des chaînes dû à la présence du solvant. Cette étude nous permet de démontrer qu'il se produit bien une réelle modification physico-chimique des chaînes de MH lors du recuit à 170°C qui rend par la suite le traitement par recuit sous vapeur de solvant inefficace.

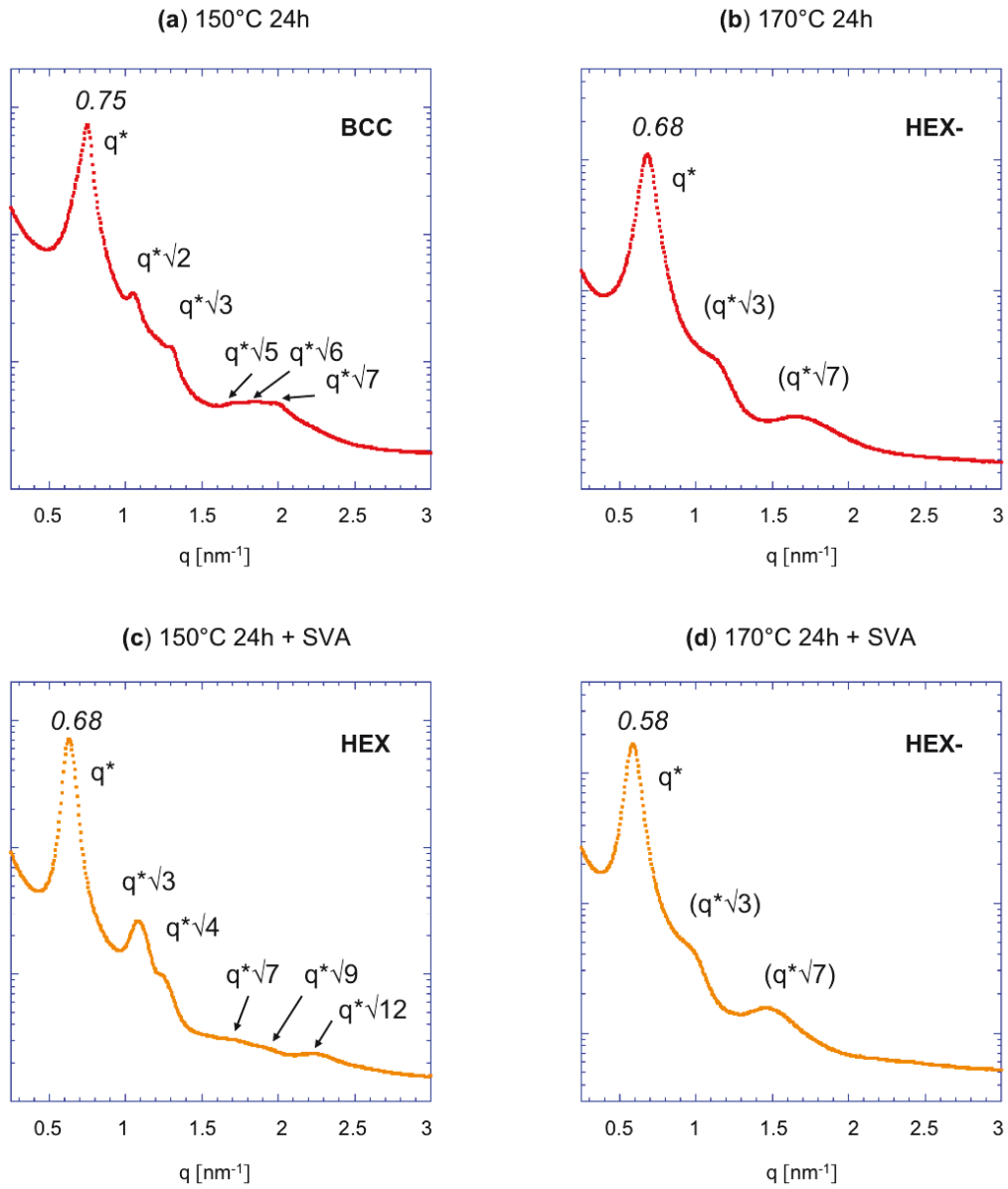


Figure II.19. Spectres SAXS des films de MH-*b*-PS après recuit thermique à 150°C (a) et 170°C (b). Evolution des spectres après recuit thermique suivi d'un SVA : 150°C + SVA (c) et 170°C + SVA (d).

3.1.3. Conclusion

Le recuit thermique ne conduit pas à des organisations des films de MH-*b*-PS aussi performantes que celles obtenues par SVA. Cependant, l'étude présentée dans ce paragraphe nous a permis d'en comprendre la cause.

L'étude par SAXS de l'évolution au cours du temps de l'organisation des films de MH-*b*-PS soumis à des recuits thermiques montre que le recuit à 150°C consiste en une consolidation d'une organisation initialement présente sur la surface de l'échantillon. Il s'agit des mêmes résultats que ceux obtenus dans le cas du SVA 100% THF. En effet, de la même manière que le THF apporte de la mobilité uniquement aux chaînes de PS, la température de 150°C est suffisante pour donner de la mobilité aux chaînes de PS puisque la température de transition vitreuse du PS est de 95°C alors que la mobilité acquise par le MH à cette température est beaucoup plus limitée du fait d'une T_g mal définie. La mobilité restreinte des chaînes de MH oblige le système à conserver sa structure initiale sphérique tandis que la mobilité acquise par le PS situé sur la couche externe des structure sphériques permet une légère mobilité des sphères dans leur ensemble et donc l'amélioration de la structure cubique centrée du copolymère.

Le recuit à 170°C aboutit, par l'intermédiaire d'une structure BCC, à une structure hexagonale de faible qualité. La proximité de la zone de dégradation du MH conduit à une modification physico-chimique du MH du type caramélisation [Kroh 94], permettant une transition vers un réseau hexagonal par déformation du sucre mais en diminuant les qualités d'auto-organisation du copolymère à cause de la dégradation des chaînes. Ce phénomène de transition de phase causé par la caramélisation du sucre a été aussi observé par Otsuka et al. [Ots 12] lors du recuit thermique du copolymère « hybride » MH-*b*-Poly(ϵ -caprolactone).

Par conséquent, le traitement par SVA devient essentiel dès lors que l'on cherche une organisation de qualité à longue distance puisque ce traitement va permettre aux chaînes du copolymère d'acquérir une mobilité suffisante loin des conditions de dégradation des chaînes du bloc saccharidique, à condition de trouver le solvant approprié.

3.2. Cas du recuit sous vapeur de solvant

Dans ce paragraphe, nous avons caractérisé par SAXS l'évolution au cours du temps de l'organisation des films de MH-*b*-PS soumis à un traitement de recuit sous vapeur de solvant Eau 50% / THF 50%. La figure II.20 présente les résultats d'auto-organisation des films après différents temps de recuit.

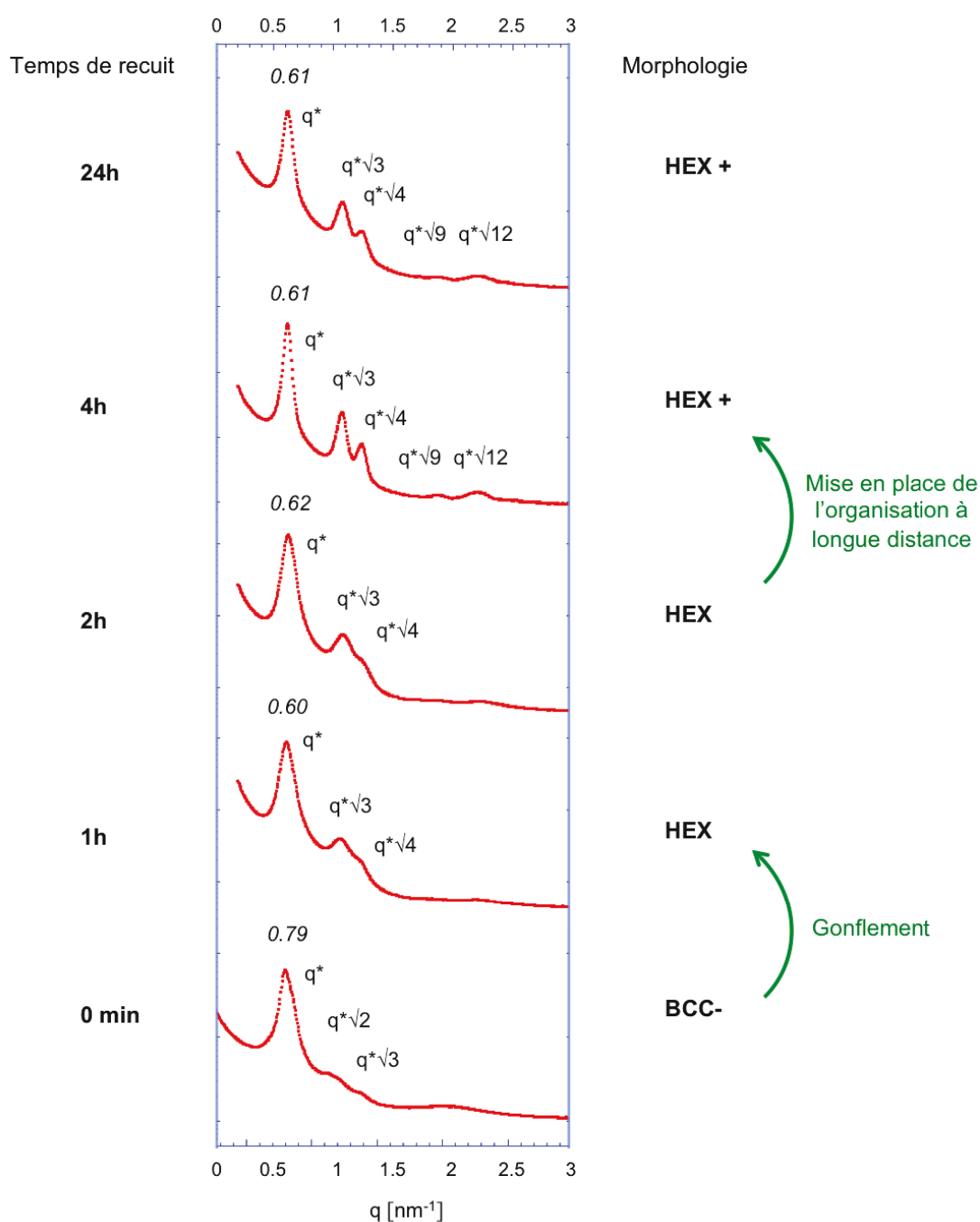


Figure II.20. Evolution au cours du temps des spectres SAXS du MH-*b*-PS lors du recuit sous solvant Eau 50% / THF 50%.

La figure II.20 montre que l'organisation initiale des films avant recuit correspond à l'agencement sphérique suivant une configuration cubique centrée, notée « BCC- » car il s'agit d'une organisation cubique centrée de moindre qualité. Il s'agit toujours de l'organisation qui précède l'exposition des films de copolymères aux traitements de recuit (thermique ou SVA). Après 1h de traitement sous solvant, on observe une évolution vers une organisation hexagonale du film de copolymère. Pour le moment cette organisation est mal définie, on observe le chevauchement des pics $\sqrt{3}$ et $\sqrt{4}$. La seconde modification de l'organisation est le déplacement du pic principal de diffusion de $0,79 \text{ nm}^{-1}$ à $0,60 \text{ nm}^{-1}$ ce qui signifie que la dimension caractéristique de l'organisation évolue de 7,9 nm à 10,5 nm en 1h alors qu'au cours de la suite du recuit, le pic principal de diffusion ne se déplacera plus que de $0,02 \text{ nm}^{-1}$ environ. Ce phénomène montre que la première étape d'organisation du film est caractérisée par le gonflement des phases de MH et PS entraînant ainsi l'augmentation de la distance caractéristique. Entre 1h et 2h de recuit, les mesures SAXS ne montrent pas de changement notable au niveau de l'organisation des films. En revanche, après un recuit de 4h, le film présente une organisation hexagonale à longue distance (1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{9}$ et $\sqrt{12}$). Après 24h de recuit, l'organisation du film est identique à celle obtenue après 4h, ce qui permet de conclure que l'auto-organisation du MH-*b*-PS par SVA s'établit en moins de 4h. Il semble donc que le mécanisme d'auto-organisation du MH-*b*-PS se divise en deux étapes principales, d'abord le gonflement des phases de MH et de PS puis la mise en place de l'organisation à longue distance du système.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons démontré que la stratégie consistant à synthétiser un copolymère constitué d'un bloc souple hydrophobe, le PS et d'un bloc rigide hydrophile, le MH permettait d'atteindre l'objectif de diminution de la taille des domaines puisque les mesures réalisées par SAXS et AFM ont montré que le MH-*b*-PS s'auto-organise suivant un motif de dimension compris entre 10 nm et 13 nm.

De plus, nous avons montré que l'utilisation d'un recuit sous vapeur de solvant était bien plus efficace que le recuit thermique pour permettre l'auto-organisation des films de MH-*b*-PS. En effet, nous avons montré que lors du recuit thermique, la zone de mobilité du MH-*b*-PS était très proche de la zone de dégradation du MH empêchant l'établissement d'une organisation de qualité. En revanche, le recourt au traitement sous vapeur de solvant avec un mélange Eau/THF a permis aux chaînes de MH et de PS d'atteindre une mobilité suffisante pour se réorganiser tout en étant loin des conditions de dégradation du MH puisque le recuit est réalisé à température ambiante.

L'utilisation du recuit sous vapeur de solvant avec un mélange Eau/THF a mis en évidence l'obtention de différents types d'organisation des films de MH-*b*-PS en fonction de la composition en Eau et en THF du mélange de solvant dû à l'influence de ces solvants sur la fraction volumique du MH-*b*-PS. Nous mettons donc en avant la nécessité d'estimer la fraction volumique du MH-*b*-PS dans les conditions réelles du recuit sous vapeur de solvant pour prévoir correctement la morphologie de la phase organisée du MH-*b*-PS. L'étude au cours du temps, de l'évolution de l'organisation des films a montré que dans des conditions non optimisées de température ambiante et de pression atmosphérique, l'auto-organisation du copolymère sous vapeur de solvant se mettait en place en moins de 4h. Le copolymère passe tout d'abord par une étape rapide de gonflement des phases de MH et de PS qui est ensuite suivie par une étape plus longue de mise en place de l'auto-organisation à longue distance. C'est donc la deuxième étape qui en terme de temps semble être l'étape limitante du mécanisme d'auto-organisation du MH-*b*-PS par recuit sous vapeur de solvant.

Les mesures par AFM ont montré que l'utilisation du recuit sous vapeur de solvant conduisait à la mise en place de morphologies surfaciques différentes au sein des films de MH-*b*-PS en fonction de la composition en Eau et en THF du solvant de recuit. Du fait des conditions de préparation des échantillons, la mesure SAXS ne permet pas de caractériser la morphologie en volume de ces films minces. Le chapitre suivant sera donc consacré à la détermination précise de la morphologie en volume de ces films minces grâce à l'utilisation de la caractérisation par mesure GISAXS.

Références bibliographiques

- [Alb 98] : R. J. Albalak, M. S. Capel, E. L. Thomas, *Polymer* 39, 1647, 1998.
- [Cav 05] : K. A. Cavicchi, K. J. Berthiaume, T. P. Russel, *Polymer* 46, 11635, 2005.
- [Gme 81] : J. Gmehling, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection series, Dechema, 1981.
- [Got 12] : K. W. Gotrik, A. F. Hannon, J. G. Son, B. Keller, A. Alexander-katz, C. A. Ross, *ACS Nano* 6, 8052, 2012.
- [Gow 10] : E. B. Gowd, M. Böhme, M. Stamm, *Synchrotron Radiat. Polym. Sci.* 14, 012015, 2010.
- [Ham 04] : I. W. Hamley, V. Castelletto, *Prog. Polym. Sci.* 29, 909, 2004.
- [Han 08] : E. Han, K. O. Stuen, Y.-H. La, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Macromolecules* 41, 9090, 2008.
- [Han 09] : E. Han, K. O. Stuen, M. Leolukman, C.-C. Liu, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Macromolecules* 42, 4896, 2009.
- [Kim 04] : S. H. Kim, M. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater* 16, 226, 2004.
- [Kno 02] : A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovssky, R. Magerle, *Phys. Rev. Lett.* 89, 035501, 2002.
- [Kno 04] : A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch, *J. Chem. Phys.* 120, 1105, 2004.
- [Kroh 94] : L. W. Kroh, *Food Chem.* 51, 373, 1994.
- [Mok 11] : P. Mokarian-Tabari, T. W. Collins, J. D. Holmes, M. A. Morris, *ACS Nano* 5, 4617, 2011.
- [Ots 12] : I. Otsuka, T. Isono, C. Rochas, S. Halila, S. Fort, T. Satoh, T. Kakuchi, R. Borsali, *ACS Macro Lett.* 1, 1379, 2012.
- [Ots 13] : I. Otsuka, S. Tallegas, Y. Sakai, C. Rochas, S. Halila, S. Fort, A. Bsiesy, T. Baron, R. Borsali, *Nanoscale* 5, 2637, 2013.
- [Paik 10] : M. Y. Paik, J. K. Bosworht, D. M. Smilgies, E. L. Schwartz, A. Xavier, C. K. Ober, *Macromolecules* 43, 4253, 2010.
- [Sin 13] : C. Sinturel, M. Vayer, M. Moriss, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* 46, 5399, 2013.
- [Wel 08] : A. M. Welander, H. Kang, K. O. Stuen, H. H. Solak, M. Müller, J. J. De Pablo, P. F. Nealey, *Macromolecules* 41, 2759, 2008.

Chapitre III :

Etude par GISAXS de la morphologie des films minces de MH-b-PS auto-organisés par recuit sous vapeur de solvant

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons réalisé par mesure GISAXS (Diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante) la caractérisation de la morphologie des films minces ayant été soumis à un traitement sous vapeur de solvant avec deux compositions différentes de solvant.

L'étude menée par AFM et par SAXS dans le chapitre précédent a montré la capacité du MH-*b*-PS à s'auto-organiser en ayant recours à un traitement sous vapeur de solvant. D'après ces techniques de caractérisation, les dimensions du réseau auto-organisé du MH-*b*-PS seraient comprises entre 10 nm et 13 nm. Cependant, nous avons vu que la technique de mesure par SAXS n'était pas la technique appropriée pour caractériser la morphologie des films minces alors que ce sont ces films qui ont un intérêt applicatif. Nous allons donc mener dans ce chapitre une étude par mesure GISAXS pour caractériser la morphologie des films minces et étudier en particulier l'influence de la composition de la vapeur du solvant sur la morphologie de ces films.

Le principe de la mesure GISAXS sera tout d'abord exposé, puis les mesures GISAXS réalisées sur les deux types de morphologies des films obtenus pour les compositions de solvant Eau 50% / THF 50% et Eau 10% / THF 90% seront présentées. Les morphologies des films déduites de ces mesures seront détaillées ainsi que les corrections à apporter sur les mesures GISAXS causée par le phénomène de dédoublement des tâches de diffusion. Enfin, l'écart entre ces résultats d'organisation des films et les résultats obtenus dans le chapitre précédent par mesure SAXS sera discuté.

1. Principe de la mesure GISAXS

1.1. Dispositif expérimental

Le GISAXS repose sur le même principe d'interaction rayonnement-matière que la mesure SAXS à la différence que le dispositif expérimental de mesure a été modifié. La mesure GISAXS a été mise en place afin de pouvoir palier aux limitations du dispositif SAXS qui ne permet pas de distinguer les contributions à la diffusion de l'organisation parallèle et perpendiculaire au substrat du film.

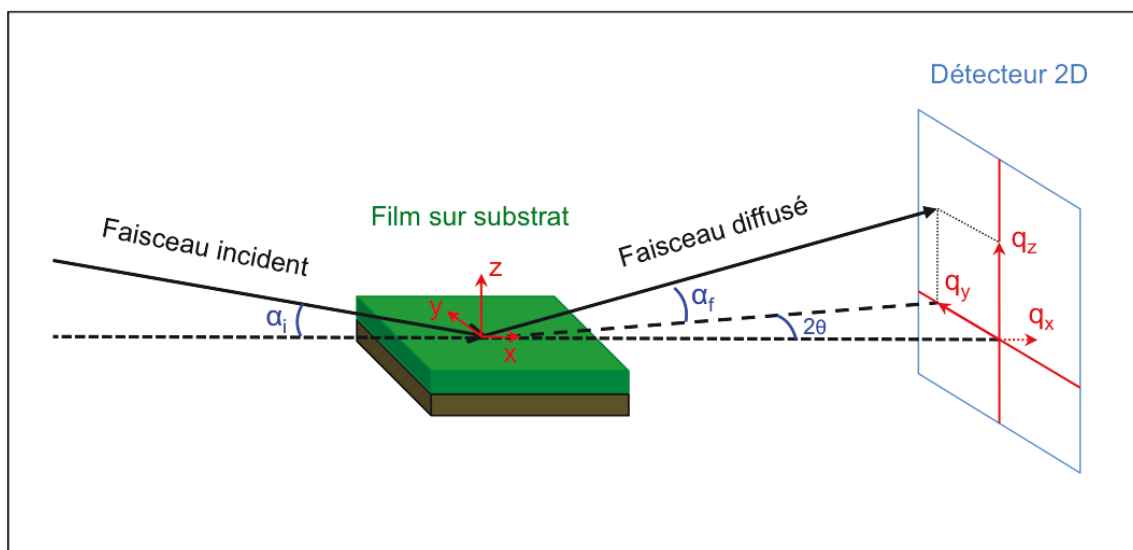


Figure III.1. Schéma de principe de la mesure GISAXS. Avec α_i l'angle entre le plan de l'échantillon et le faisceau incident, α_f l'angle entre le plan et le faisceau diffusé et 2θ l'angle entre l'axe du faisceau incident et la projection du faisceau diffusé dans le plan.

Le dispositif de mesure GISAXS (figure III.1) permet de sonder les couches minces déposées sur leur substrat ce que la mesure SAXS ne permet pas puisque l'épaisseur de film traversée doit être suffisamment importante (de l'ordre du micromètre). En effet, le dispositif GISAXS permet de venir sonder l'échantillon avec un faisceau en incidence rasante, i.e. proche de l'angle critique de la couche à étudier ce qui permet de propager le faisceau incident à l'intérieur de la couche le long de l'axe x permettant ainsi de sonder une quantité suffisante de matière. L'échantillon ainsi sondé présente une orientation par rapport au faisceau incident permettant de distinguer les contributions à la diffusion du film selon le plan (x,y) et selon l'axe z par rapport au substrat. De cette manière on peut déterminer la morphologie des domaines mais aussi leur orientation par rapport au substrat.

L'expression du vecteur d'onde diffusé par l'échantillon est donnée par la formule [Laz 06] :

$$q = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (1)$$

1.2. Correction des données

1.2.1. La correction de réfraction

A l'interface entre l'air et le film de copolymère, le changement d'indice de réfraction entre les deux milieux provoque la déviation du faisceau. L'angle d'incidence réel du faisceau dans la couche de copolymère n'est donc pas α_i mais α_p (figure III.2).

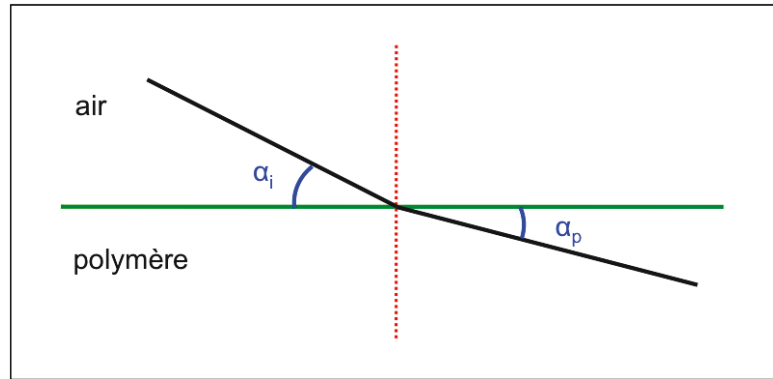


Figure III.2. Déviation du faisceau incident à l'interface air/film.

La prise en compte de cette déviation est indispensable pour obtenir une valeur correcte de q_z puisque d'après la formule (1), q_z dépend de α_f et α_i (réel).

L'application directe des lois de Descartes permet d'estimer α_p et donc la correction de réfraction à appliquer :

$$n_{air} \cos \alpha_i = n_p \cos \alpha_p$$

1.2.2. Effet de dédoublement des tâches de diffusion

Dans le cas d'une mesure GISAXS réalisée avec un angle d'incidence proche de l'angle critique, l'approximation de Born consistant à négliger la contribution des réflexions multiples n'est plus valable. Les réflexions multiples du faisceau dues à l'interface copolymère/substrat se produisant dans l'échantillon provoquent une modification de l'intensité totale diffusée selon l'axe perpendiculaire au film. Il est alors nécessaire d'avoir recours à l'approximation de Born de l'onde distordue (DWBA : Distorted wave born approximation) pour obtenir une meilleure approximation du vecteur d'onde diffusé selon l'axe z [Laz 06, Ren 09]. L'approximation DWBA tient compte des quatre premières contributions principales aux réflexions du faisceau (figure III.3).

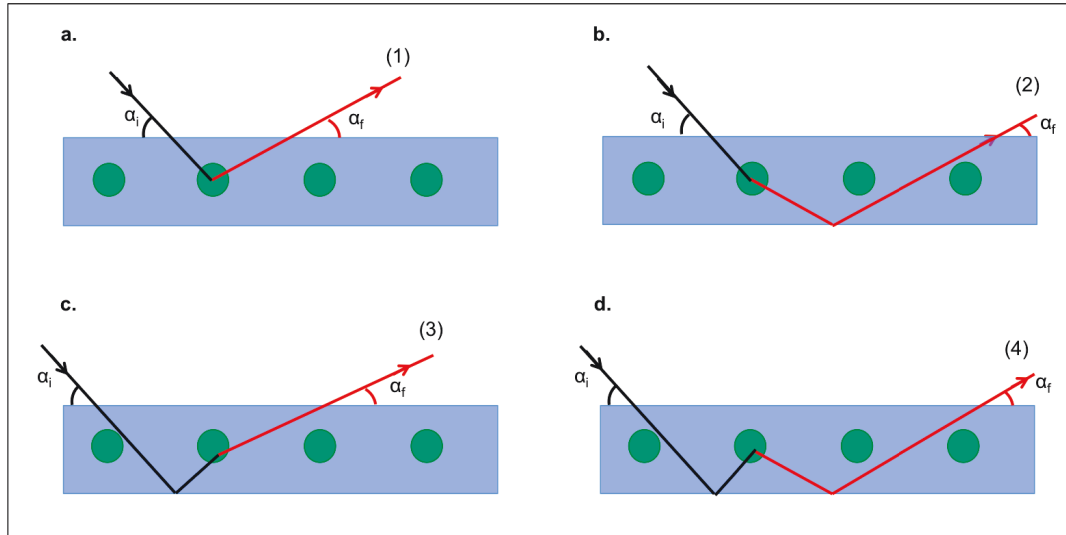


Figure III.3. Réflexions multiples du faisceau incident dans le film de copolymère.

L'expression du vecteur d'onde q_z dans le cas de films de copolymères organisés présentant une taille des domaines D a été formulée dans le cadre de l'approximation DWBA par P. Busch *et al.* [Bus 06]. L'expression obtenue est la suivante :

$$q_z(\alpha_i) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\sin \alpha_i + \sqrt{\sin^2 \alpha_c + \left(\frac{n\lambda}{D} \pm \sqrt{\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c} \right)^2} \right] \quad (2)$$

n , un entier qui représente l'ordre de la diffraction.

α_c , l'angle critique de la couche du copolymère.

Il est important de noter que l'expression (2) a été établie de telle sorte à prendre en compte la correction de réfraction.

L'analyse de l'expression (2) montre que pour $\alpha_i \neq \alpha_c$, on obtient deux valeurs possibles de q_z , ce qui correspond concrètement sur le spectre de diffusion GISAXS à la présence de deux tâches de diffusion là où une seule tâche serait attendue si α_i était égal à α_c .

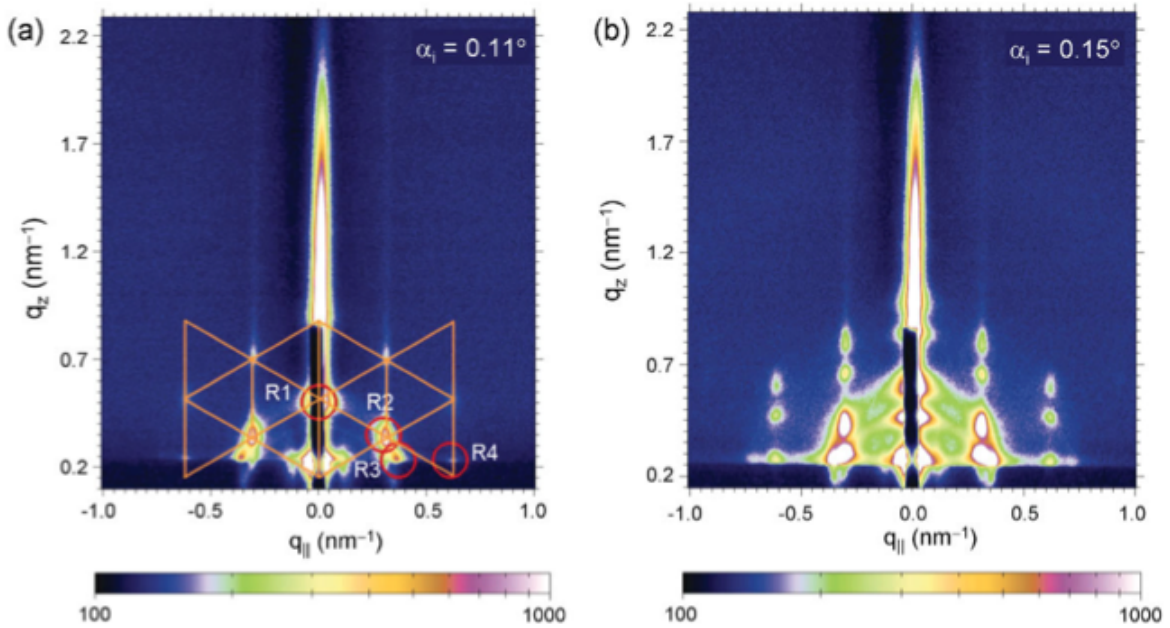


Figure III.4. Spectres GISAXS des films de copolymères S51Sz17 enregistré à l'angle d'incidence (a) 0,11° et (b) 0,15° [Mar 09].

La figure III.4 extraite de Martinelli *et al.* [Mar 09] illustre ce phénomène de dédoublement des tâches en présentant les spectres de diffusion hexagonal du copolymère S51Sz17 pour deux angles d'incidence. Martinelli *et al.* ont estimé l'angle critique de la couche de copolymère à $\alpha_c = 0,125^\circ$. Le spectre de la figure III.4.a a été obtenu pour $\alpha_i = 0,11^\circ$ alors que le spectre de la figure III.4.b a été obtenu pour $\alpha_i > \alpha_c = 0,15^\circ$. On observe un dédoublement très net des tâches de diffusion selon q_z dans le cas de l'angle d'incidence le plus éloigné de l'angle critique.

La figure III.5 représente l'évolution des positions du pic de diffusion pour $\alpha_i > \alpha_c$ dans le cas de la couche de copolymère S51Sz17 de Martinelli *et al.* La courbe en pointillée représente le fit des données réalisé grâce à l'équation (2). On observe bien l'existence d'un dédoublement des pics selon q_z ainsi qu'une augmentation de l'écart entre les tâches correspondant à la même diffusion lorsque α_i s'éloigne de la valeur de l'angle critique de la couche.

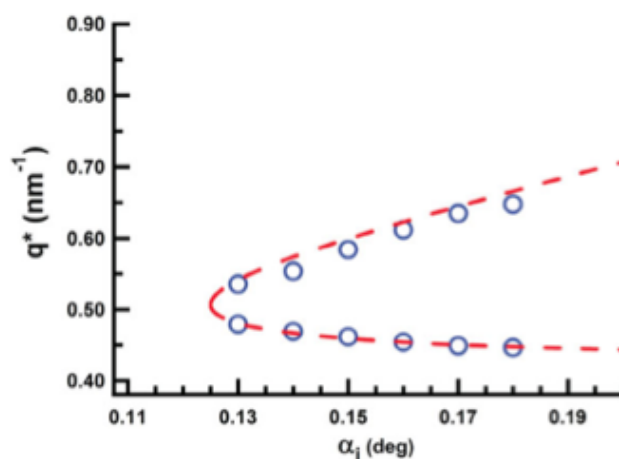


Figure III.5. Position expérimentale d'un des pics de diffusion du copolymère S51Sz17 en fonction de l'angle d'incidence. La ligne en pointillée correspond au fit réalisé à partir de l'équation (2). Extrait de [Mar 09].

Dans le cas du spectre de la figure III.4.b, la présence de tâches supplémentaires est donc le résultat du dédoublement de toutes les tâches d'ordre et non de l'existence de diffusions supplémentaires signe d'une organisation différente. Il s'agit d'un phénomène indispensable à repérer lors de l'analyse de spectres SAXS afin de pouvoir indexer correctement les pics de diffusions et estimer la position exacte des tâches de diffusion non dédoublées en appliquant l'expression (2).

2. Organisation des films de MH-*b*-PS déterminée par GISAXS

2.1 Cas de l'organisation « cylindrique horizontale »

2.1.1. Analyse de l'organisation des films

Nous pouvons tout d'abord noter, qu'une exposition aux temps long (100 s, 500 s) sous le faisceau de rayons-X au cours de la mesure GISAXS, ne cause pas de modifications de la structure des échantillons. Cette observation montre que le MH-*b*-PS est résistant et ne s'altère pas sous le faisceau contrairement à d'autres copolymères comme le PS-*b*-PMMA où le PMMA est progressivement dégradé sous le faisceau de rayon-X au cours de la mesure [Cho 88, Kim 09] .

Un film mince et un film épais de MH-*b*-PS respectivement de 30 nm et 300 nm d'épaisseur environ ont été auto-organisés sur un substrat de Si par SVA dans les conditions de solvant liquide Eau 50% / THF 50% afin d'obtenir l'organisation établie dans le chapitre précédent comme étant « cylindrique horizontale ». Les résultats des mesures GISAXS pour les deux épaisseurs de film sont présentés en figure III.6.

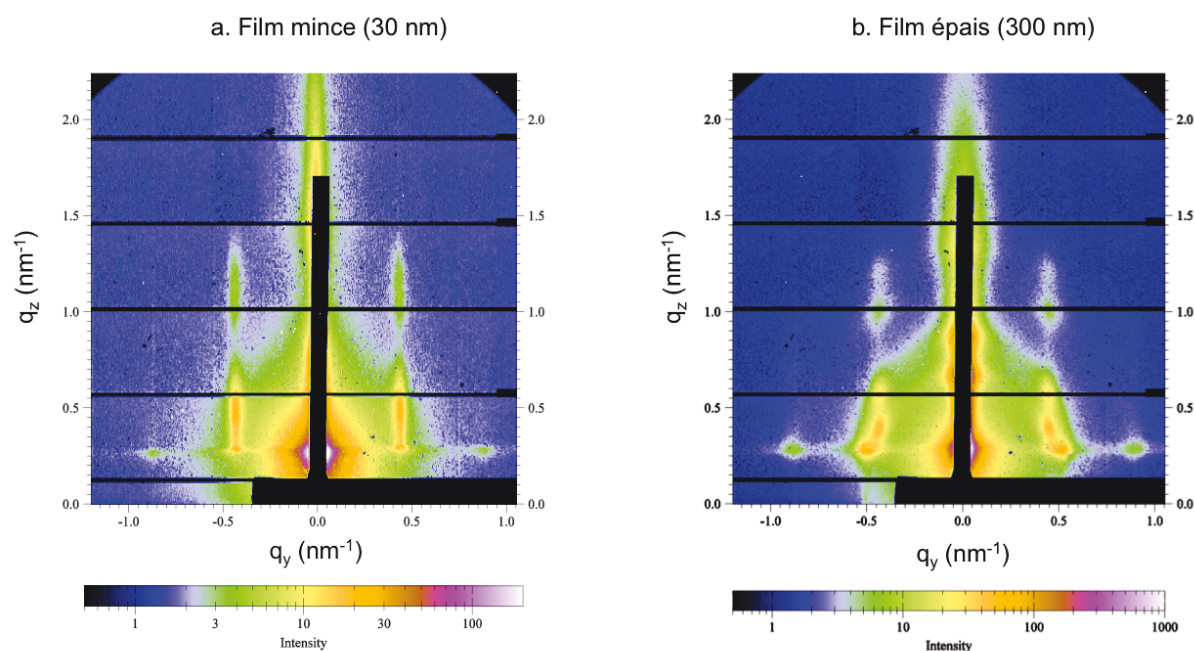


Figure III.6. Spectre GISAXS des films de MH-*b*-PS recuit sous vapeur de solvant avec un solvant liquide de composition : Eau 50% / THF 50%. (a) film mince (30 nm) et (b) film épais (300 nm)

- Film mince (30 nm) de MH-*b*-PS

Dans un premier temps nous avons superposé les tâches de diffusion du spectre GISAXS du film mince SVA Eau 50% / THF 50% avec le réseau réciproque hexagonal obtenu selon l'axe de zone (001) (figure III.7).

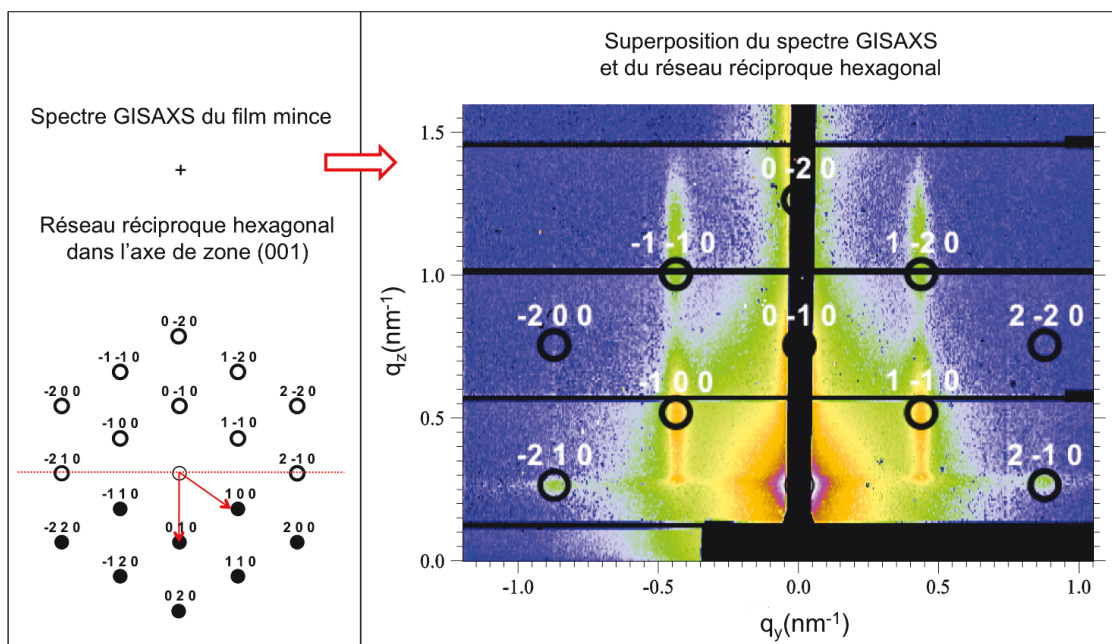


Figure III.7. Superposition du réseau réciproque hexagonal selon l'axe (001) avec le spectre GISAXS du film mince (SVA Eau 50% / THF 50%).

On observe une bonne adéquation entre les positions des taches de diffusion du spectre GISAXS et les positions théoriques des tâches de diffusion de réseau réciproque hexagonal suivant l'axe de zone (001). La présence uniquement de tâches de diffusion correspondant au réseau réciproque hexagonal suivant l'axe de zone (001) montre une continuité du réseau suivant l'axe parallèle au substrat. Le film de MH-*b*-PS est donc constitué de cylindres parallèles au substrat. L'existence de cette symétrie cylindrique suivant l'axe *c* de la maille hexagonale rend obsolète l'utilisation du troisième indice « *l* » caractérisant la géométrie des plans « *hkl* » puisque le réseau que nous devons caractériser est un réseau à 2 dimensions perpendiculaire à l'axe des cylindres (figure III.8).

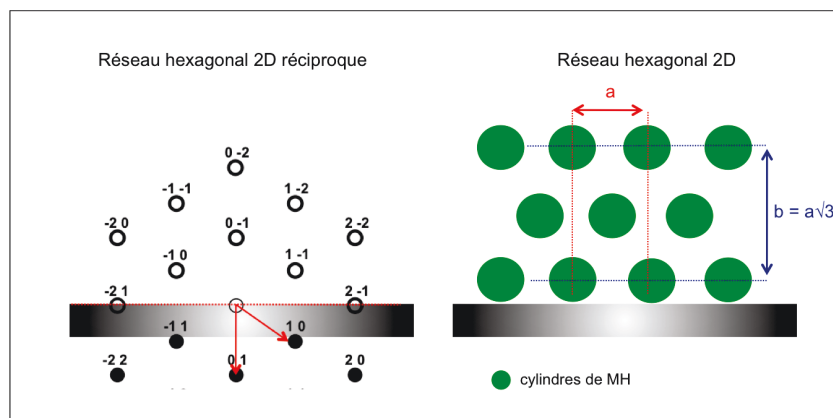


Figure III.8. Représentation d'un réseau hexagonal de cylindres suivant l'axe longitudinal des cylindres dans l'espace réciproque et dans l'espace direct.

L'identification de toutes les tâches de diffusion par le réseau hexagonal 2D donne une première indication sur la morphologie des films. Cependant, la correction de réfraction n'a pas encore été appliquée, il est donc nécessaire d'étudier les positions exactes des tâches de diffusion pour confirmer la nature du réseau et obtenir ses dimensions. Le relevé du profil des tâches de diffusion selon l'axe q_y et avant la correction de la réfraction selon l'axe q_z est présenté en figure III.9.

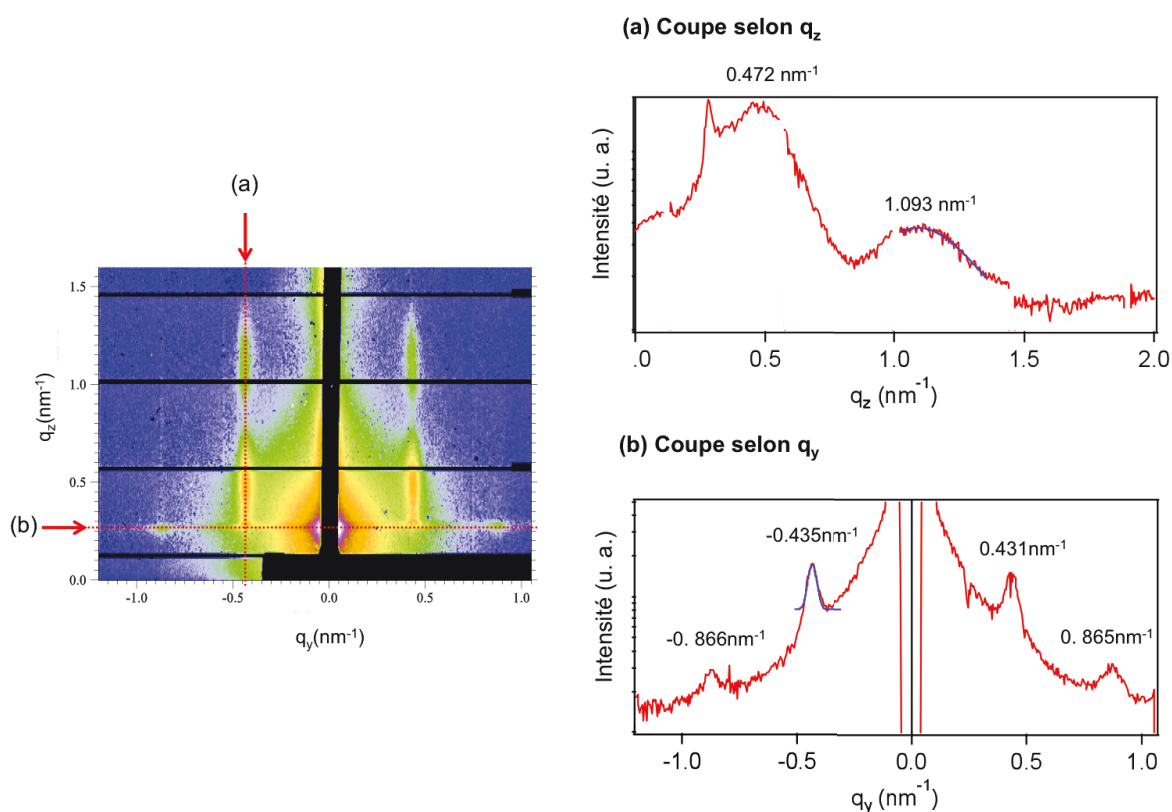


Figure III.9. Représentation de l'intensité des tâches de diffusion (a) selon q_z et (b) selon q_y .

Le relevé de la position du pic $q = 0,866 \text{ nm}^{-1}$ selon l'axe q_y correspond d'après le réseau réciproque à la diffusion du plan -21, dans ces conditions la distance caractéristique obtenue à partir de ce pic correspond à la distance $a/2$. La distance entre les cylindres dans le plan est donc : $a = 2 \times d_{21} = 2 \times (2\pi/q) = 14,5 \text{ nm}$.

Le relevé des positions selon l'axe q_z nécessite l'application de la correction de réfraction. Pour cela nous utiliserons la valeur de l'angle critique de la couche de copolymère MH-*b*-PS que nous avons estimé comme étant égale à $0,095^\circ$.

Les projections selon q_z des tâches de diffusion identifiées comme étant les tâches -1 0 et -1-1 vont donner accès respectivement aux valeurs b et $b/3$, offrant deux estimations de la valeur de b . On obtient après application de la correction de réfraction et moyenne des deux valeurs de b obtenues : $b = 20,5 \text{ nm}$.

Dans un réseau hexagonal 2D ($c = 0$) :

$$\frac{1}{d_{hk}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \quad (3)$$

Nous avons estimé $d_{01} = \frac{b}{2} = 10,25 \text{ nm}$ et d'après la formule (3) on obtient $d_{01} = \frac{\sqrt{3}}{2} a$.

La dimension caractéristique a de la maille du réseau hexagonal 2D calculée à partir de la distance d_{01} est donc $a = 11,8 \text{ nm}$.

Cette valeur de $11,8 \text{ nm}$ est très différente de la valeur de $a = 14,5 \text{ nm}$ calculée dans le plan à partir de la valeur d_{21} . Les cylindres constituant le film de copolymères ne forment donc pas un réseau hexagonal parfait mais un réseau déformé et aplati selon l'axe perpendiculaire.

Le calcul du rapport $\frac{b}{a} = \frac{20,5}{14,5} = 1,40 \approx \sqrt{2}$ nous indique que le réseau selon lequel sont organisés les cylindres horizontaux du copolymère MH-*b*-PS correspond pratiquement au plan (110) d'un réseau BCC (figure III.10).

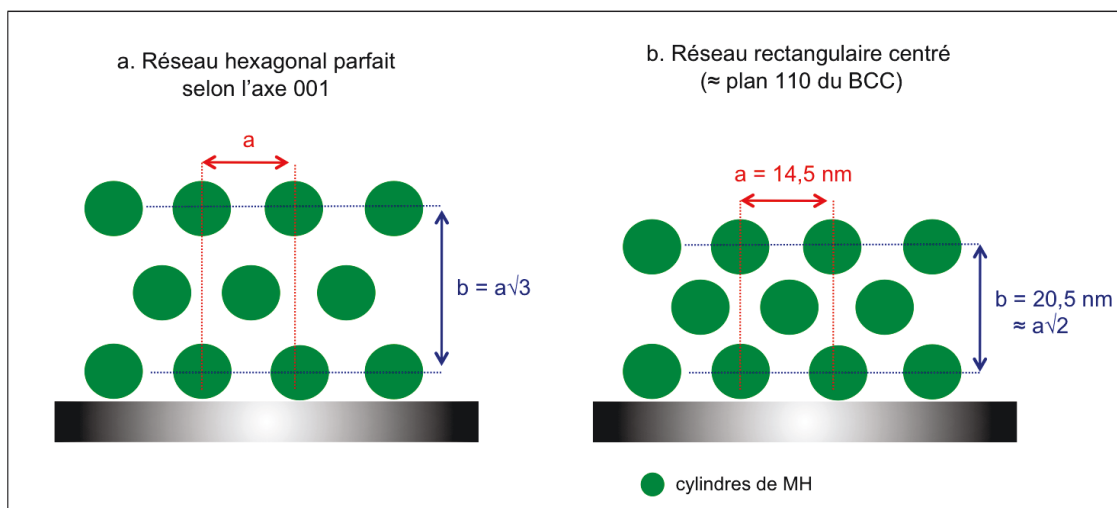


Figure III.10. Représentation des cylindres parallèles au substrat organisés selon
 (a) un réseau hexagonal parfait.
 (b) un réseau rectangulaire centré (organisation du MH-*b*-PS).

- Film épais (300 nm) de MH-*b*-PS

Le spectre de diffusion obtenu pour le film épais de MH-*b*-PS présente un dédoublement selon l'axe q_z de l'ensemble de ses tâches de diffusion (figure III.11). Il s'agit du phénomène de dédoublement des tâches de diffusion exposé en partie 1.2.2 et qui se produit lorsque l'angle d'incidence du faisceau s'éloigne de la valeur de l'angle critique de la couche. Dans ces conditions, il est nécessaire d'avoir recours à la formule (2) établi par Busch *et al.* pour déterminer la position réelle des tâches de diffusion. D'après la figure III.5 de la partie 1.2.2, une première approximation indique que la composante réelle selon l'axe q_z de la tâche de diffusion s'il n'y avait pas eu dédoublement des tâches se trouve environ au milieu des deux tâches dédoublées.

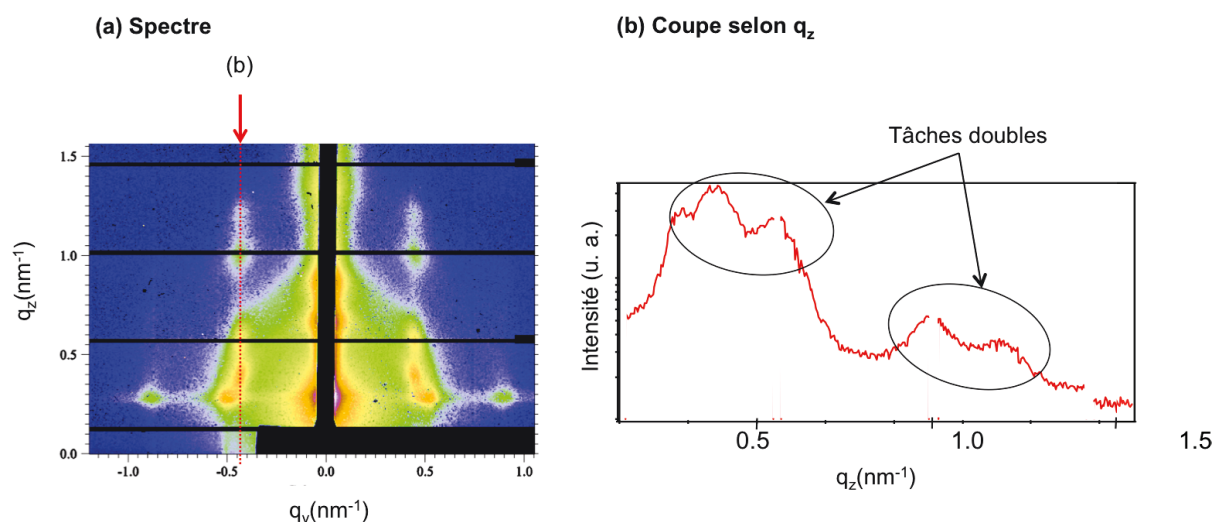


Figure III.11 (a) Spectre de diffusion GISAXS du film épais de MH-*b*-PS.
(b) Représentation de l'intensité des tâches de diffusion selon l'axe q_z .

Après détermination de la position des tâches et application de la correction de réfraction à l'aide de la formule (2), nous obtenons la même organisation rectangulaire centrée que pour le film mince avec cependant une légère diminution de la taille de la maille qui passe de $(a ; b) = (14,5 ; 20,5)$ à $(a ; b) = (14,2 ; 19,5)$. Le passage de 30 nm à 300 nm d'épaisseur n'a pas eu d'impact sur la nature du réseau mais a engendré tout de même une légère contraction de la maille. Cependant, dans un deuxième temps, on constate sur le spectre du film épais la présence d'une tâche de diffusion supplémentaire qui n'est pas présente sur le film mince (figure III.12).

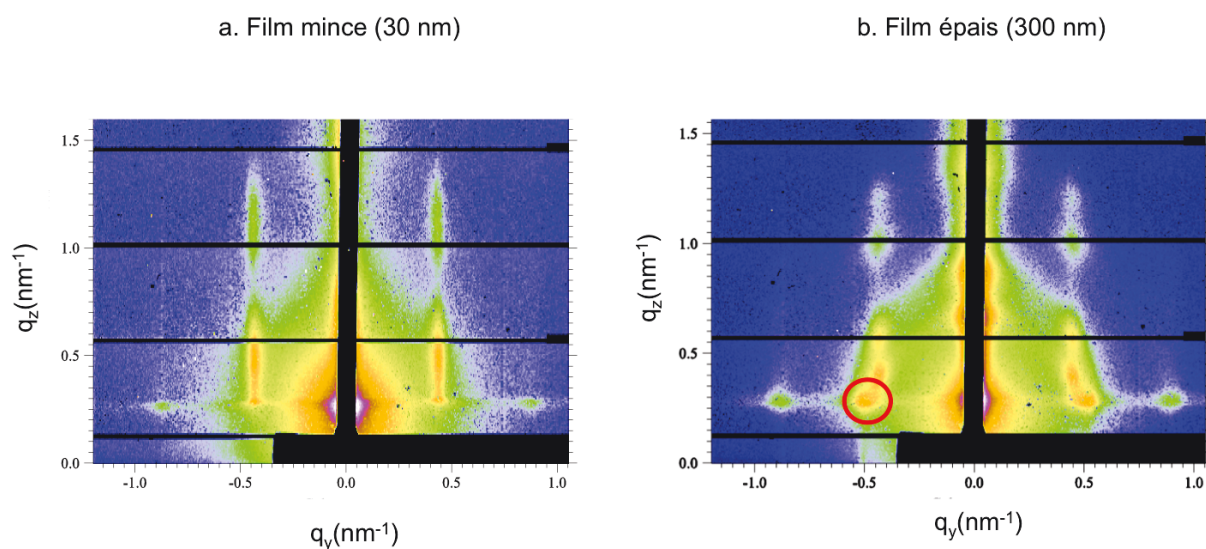


Figure III.12. Spectre GISAXS du film de MH-*b*-PS (a) mince (30 nm) et (b) épais (300 nm)

La figure III.13 illustre la différence de positionnement des tâches de diffusion entre le réseau rectangulaire centré 2D du film mince de MH-*b*-PS et le même réseau tourné d'un angle de 35°.

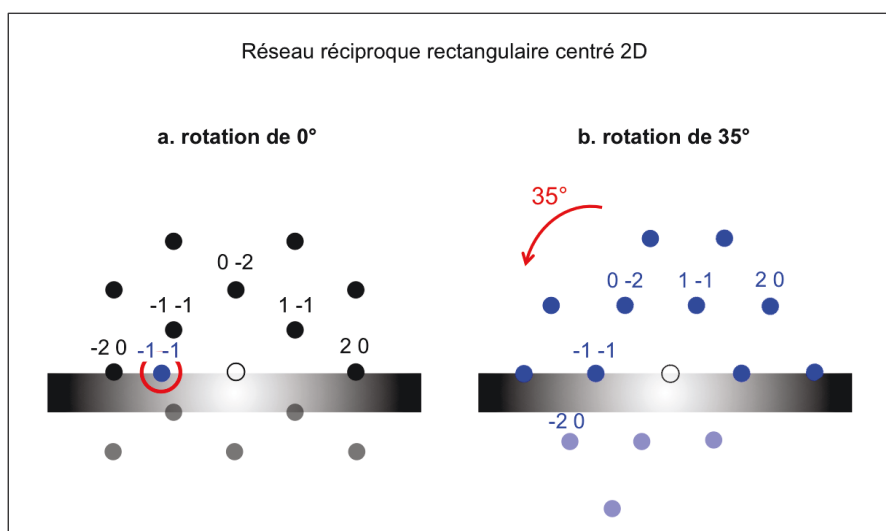


Figure III.13. Représentation du réseau réciproque rectangulaire centré selon l'axe de zone 001.
(a) Sans rotation et (b) Après rotation de 35°.

Cette rotation de 35° du réseau entraîne le déplacement de toutes les tâches de diffusion et fait apparaître en particulier sur l'axe du substrat la tâche -1-1. La superposition des deux réseaux (figure III.13) montre que la tâche -1-1 (35°) se retrouve légèrement décalée par rapport à la projection de la tâche -1-1 (0°) sur l'axe q_y comme sur le spectre GISAXS du film épais. L'existence de cette tâche supplémentaire peut donc être attribuée à la présence au sein du film épais d'une phase de cylindres rectangulaires centrés tournée d'un angle de 35° par rapport à la phase majoritaire. Ce phénomène a déjà été rencontré dans la littérature pour des films de PS-*b*-PI où Lee et al. attribuent l'existence de ce pic supplémentaire à une rotation de 30° du réseau hexagonal des cylindres horizontaux [Lee 05]. Ce pic supplémentaire est aussi observable sur la figure III.4.b extraite de [Mar 09].

Nous avons donc montré que le film épais présentait la même maille rectangulaire centrée que le film mince avec cependant un désordre un peu plus important illustré par la présence supplémentaire d'une phase cylindrique rectangulaire centrée tournée de 35°.

2.1.2. Comparaison GISAXS, AFM et SAXS

La Transformée de Fourier réalisée sur l'image AFM des cylindres horizontaux donne une périodicité des cylindres de 13,1 nm (figure III.14.a). Cette valeur ne correspond pas parfaitement à la distance entre les cylindres dans le plan établie par l'analyse des spectres GISAXS à 14,5 nm. Cependant, la mesure AFM est une mesure uniquement de surface qui ne rend pas compte de l'organisation dans le volume du film.

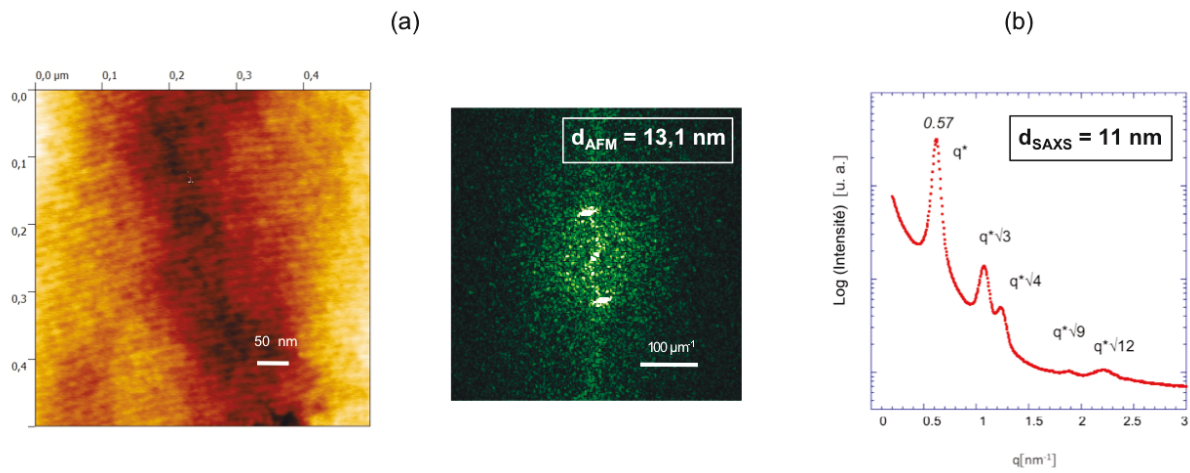


Figure III.14 (a) Image AFM et transformée de Fourier et (b) Spectre SAXS des films de MH-*b*-PS recuit sous SVA Eau/THF (50:50)

Dans le cas des mesures SAXS, l'erreur est plus importante puisque d'une part le spectre SAXS semble indiquer un réseau hexagonal (figure III.14.b) alors que le GISAXS a montré que les films organisés dans les mêmes conditions de recuit présentent un réseau rectangulaire centré. De plus la périodicité du réseau obtenue par SAXS est de $a = 11 \text{ nm}$, ce qui est inférieur à la périodicité établie par la mesure GISAXS.

Les mesures SAXS sont-elles donc faussées par la procédure de préparation des échantillons ou est-il possible d'envisager une autre raison à l'origine de la divergence des résultats ?

2.1.3. Interprétation des mesures SAXS

Dans un premier temps, la conclusion qui s'impose est que la différence entre les mesures GISAXS et SAXS provient de la procédure de fabrication des échantillons utilisée pour la mesure SAXS qui requiert la fabrication d'un film très épais sur un substrat souple de Téflon. Cela signifierait que contrairement au film mince, d'une part le film très épais présente une organisation cylindrique hexagonale et d'autre part que la dimension caractéristique du réseau serait $a = 11 \text{ nm}$ (figure III.14.b).

Cependant, nous pouvons constater un certain manque de résolution au niveau des pics du spectre SAXS qui sont assez larges. Nous allons donc vérifier si la largeur des pics ne pourrait pas provenir du regroupement de plusieurs pics d'ordre provenant du réseau rectangulaire centré caractérisé par GISAXS plutôt que d'un manque de résolution.

La figure III.15.a présente la position des pics de diffusion pour un réseau rectangulaire centré 2D de maille $(a ; b) = (14 \text{ nm} ; 19 \text{ nm})$. Les valeurs des intensités des pics de diffusions du réseau théorique ont été calculées à partir du facteur de structure au carré multiplié par la multiplicité. Les effets d'atténuation progressive des pics dus au désordre ainsi que le facteur de forme des structures ne sont pas pris en compte dans ce calcul.

La figure III.15.b montre la superposition de la position de ces pics avec le spectre SAXS du film recuit par SVA Eau 50% / THF 50%. La maille du réseau rectangulaire a été choisie de manière à ce que la moyenne des positions des deux premiers pics du réseau réciproque corresponde à la position du premier pic de diffusion du spectre SAXS du film. Compte tenu de la largeur des pics du spectre SAXS, les deux premiers pics du signal SAXS peuvent s'interpréter comme étant le fruit du regroupement de plusieurs des pics du réseau rectangulaire centré qui sont placés de façon symétrique autour des deux pics de diffusion du spectre SAXS. Les pics de diffusion suivants du réseau réciproque rectangulaire centré quant à eux ont des positions proches de celle d'un réseau hexagonal. Cette filiation entre les pics du réseau rectangulaire centré 2D et le réseau hexagonal 2D pourrait alors porter à confusion lors de l'interprétation des données.

(a)

(hkl)	Intensité	Multiplicité	d_{hkl}	q (nm)
(110)	4002990	4	11,7	0,54
(020)	1519050	2	10,25	0,61
(200)	678682	2	7,1	0,88
(130)	978383	4	6,157	1,02
(220)	862684	4	5,837	1,07
(040)	315397	2	5,125	1,22
(310)	485043	4	4,612	1,36

(b)

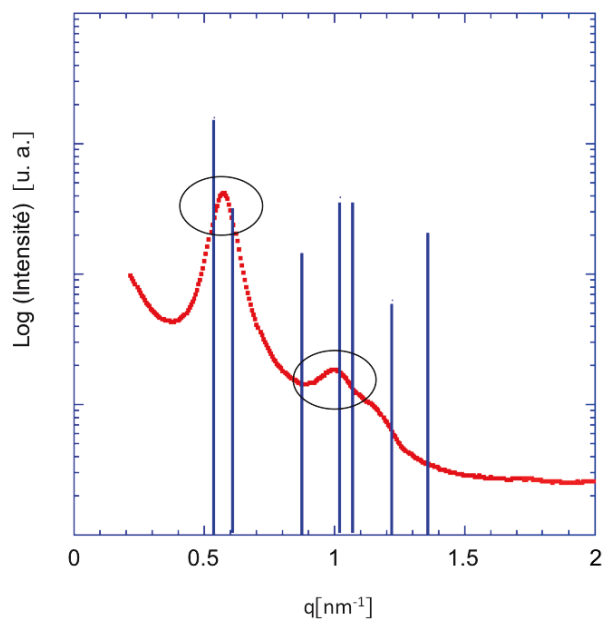


Figure III.15 (a) Position des pics de diffusion théorique du réseau rectangulaire centré 2D de maille $(a ; b) = (14 \text{ nm} ; 19 \text{ nm})$. (b) Superposition du spectre SAXS du film de MH-b-PS recuit par SVA Eau/THF (50:50) et des pics de diffusion du réseau rectangulaire centré 2D.

Nous montrons donc ici qu'il serait possible d'interpréter le spectre obtenu par SAXS en accord avec le réseau rectangulaire centré 2D obtenu par mesure GISAXS à condition de considérer que la largeur des pics du spectre SAXS provient en partie de la superposition de plusieurs pics d'ordre et non uniquement d'un manque de résolution du réseau hexagonal.

2.2. Cas de l'organisation « sphérique »

2.2.1. Analyse de l'organisation des films

Un film mince et un film épais de MH-*b*-PS respectivement de 30 nm et 300 nm d'épaisseur environ ont été auto-organisés sur un substrat de Si par SVA dans les conditions de vapeur Eau 10 % / THF 90% (afin d'obtenir l'organisation établie dans le chapitre précédent par SAXS comme étant peut-être « cylindrique verticale »). Les résultats des mesures GISAXS pour les deux épaisseurs de film sont présentés en figure III.16.

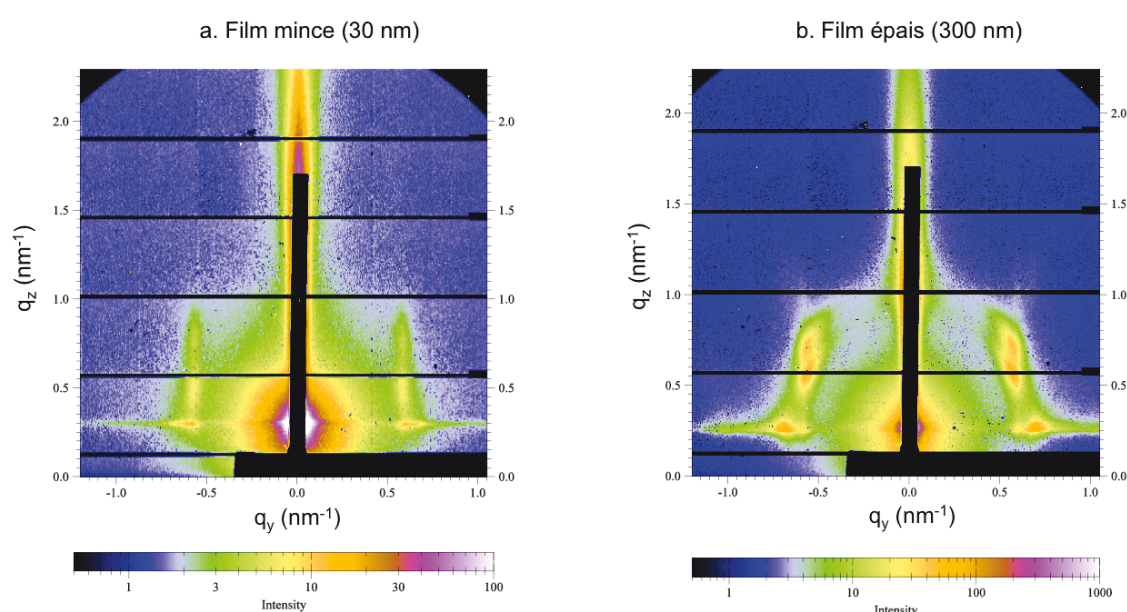


Figure III.16. Spectre GISAXS des films de MH-*b*-PS recuit sous vapeur de solvant avec un solvant de composition liquide : Eau 10% / THF 90%.

(a) film mince (30 nm) et (b) film épais (300 nm)

- Film mince (30 nm) de MH-*b*-PS

La figure III.16 montre que l'organisation du film mince et du film épais est similaire avec la présence du même nombre de pics à des positions équivalentes. Nous présenterons ici seulement l'interprétation de l'organisation réalisée sur le film épais qui pourra être étendue au cas du film mince.

- Film épais (300 nm) de MH-*b*-PS

D'après les mesures SAXS réalisées sur film très épais et présentées dans le chapitre II, l'organisation attendue des films de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% serait une organisation hexagonale de cylindres verticaux. La figure III.17.a présente un spectre GISAXS simulé à partir d'une organisation hexagonale de cylindres verticaux. Ce spectre à la caractéristique de présenter un ordre hexagonal 2D ($1, \sqrt{3}, \sqrt{4} \dots$) le long de l'axe q_y , traduisant l'ordre hexagonal dans le plan, et un prolongement des tâches sous forme de tiges le long de l'axe q_z illustrant l'absence de périodicité selon l'axe z due à la présence de cylindres continus. La figure III.17.b montre le spectre GISAXS obtenu pour les films de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% or nous pouvons constater que ce spectre ne possède aucunes des caractéristiques citées précédemment dans le cas des cylindres verticaux. Le spectre présente des tâches de diffusion dans les deux directions qui ne forment pas les tiges attendues dans le cas de cylindres verticaux. A partir de ces mesures GISAXS, il est donc possible de conclure que les films minces et épais de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% ne présente finalement pas une ordre hexagonal de cylindres verticaux mais un ordre à 3 dimensions constitué de structures sphériques. Pour comparaison Cavicchi et al. [Cav 07] présentent dans leur étude les spectres GISAXS du copolymère polyisoprene-*b*-polylactide selon une organisation cylindrique horizontale et cylindrique verticale.

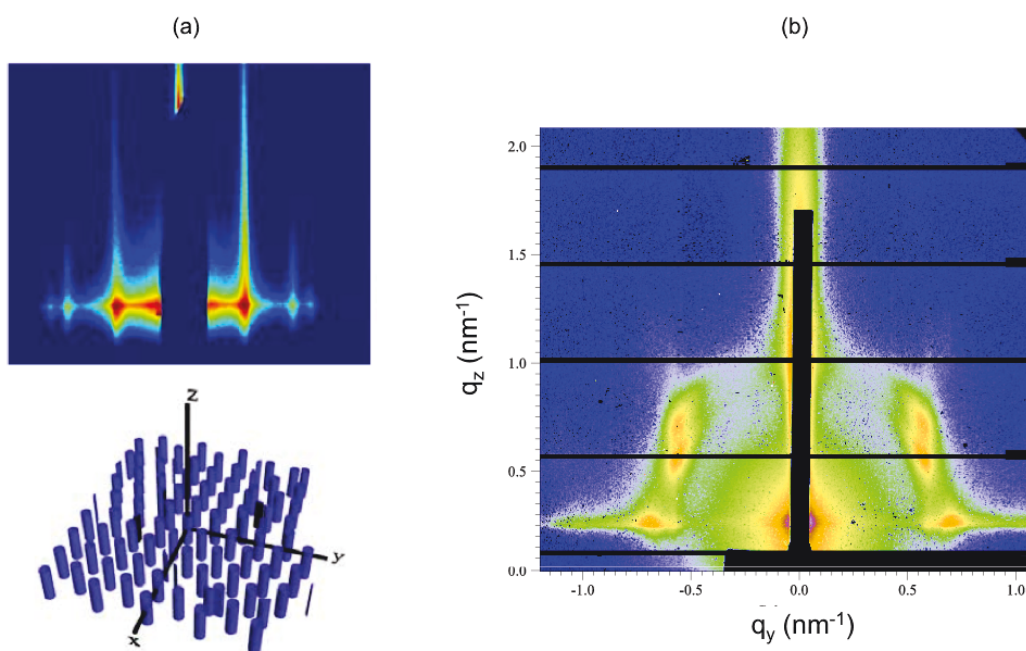


Figure III.17. (a) Spectre GISAXS simulé d'une organisation cylindrique verticale.
(b) Spectre GISAXS mesuré sur le film épais de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90%.

Nous allons maintenant essayer d'établir plus précisément la nature de l'organisation de ces films. Le relevé de l'intensité des tâches de diffusion selon l'axe q_y et avant la correction de la réfraction selon l'axe q_z est présenté en figure III.18. Selon l'axe q_z , on observe deux tâches (figure III.18.a), la comparaison avec des spectres enregistrés à des angles d'incidence différents nous indique que ces deux tâches proviennent du phénomène de dédoublement des tâches de diffusion rencontré précédemment dans le cas des film épais de cylindres horizontaux. Il n'y a donc en fait qu'une seule tâche d'ordre selon l'axe q_z dont la position réelle est une position intermédiaire entre les deux tâches enregistrées sur le spectre. Par contre, selon l'axe q_y le nombre de tâches est plus important puisqu'on distingue trois pics de diffusion dont deux très proches (figure III.18.b).

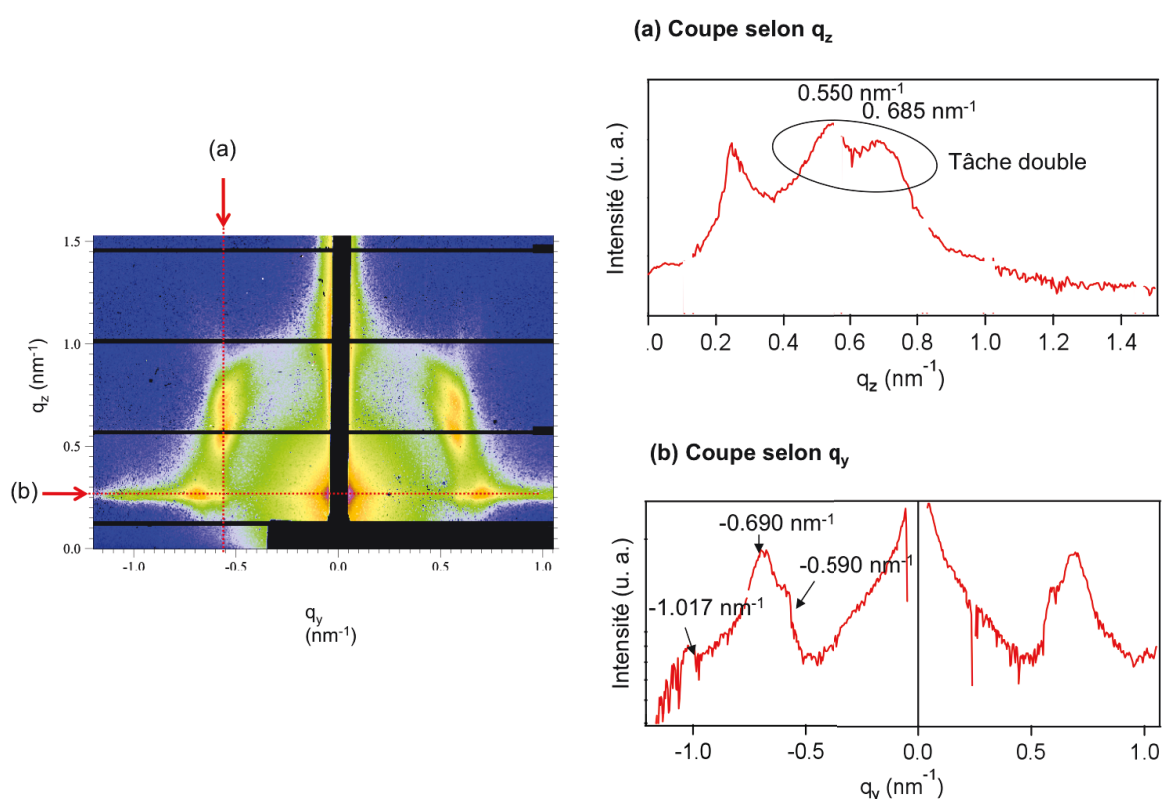


Figure III.18. Représentation de l'intensité des tâches de diffusion (a) selon q_z et (b) selon q_y .

A partir des tâches de diffusion relevées sur le spectre, nous avons envisagé trois configurations possibles des sphères, chacune présentant des avantages et des inconvénients par rapport à la position des tâches de diffusion sur leur réseau réciproque respectif. Nous avons considéré que les trois organisations les plus proches du spectre GISAXS mesuré sont l'empilement hexagonal de sphère, l'organisation orthorhombique c face centrée et l'organisation orthorhombique centrée. Les caractéristiques de ces trois organisations sont résumées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Résumé des caractéristiques du réseau direct et réciproque de l'organisation empilement hexagonal de sphère, orthorhombique c face centrée et orthorhombique centré.

Structure	Empilement hexagonal de sphères	Orthorhombique c face centrée	Orthorhombique centré
Réseau réciproque	<p>Axe de zone (001) (100)</p> <p>Axe de zone (210) + Axe de zone (100)</p>	<p>Axe de zone (001) (100)</p> <p>Axe de zone (010) + Axe de zone (1-10) + Axe de zone (100)</p>	<p>Axe de zone (001) (100)</p> <p>Axe de zone (010) + Axe de zone (1-10) + Axe de zone (100)</p>
Avantages Inconvénients	- Absence des tâches rapprochées	<ul style="list-style-type: none"> - Présence des deux tâches rapprochées (0-2 0) et (-1-1 0) - Présence de tâches rapprochées trop nombreuses 	<ul style="list-style-type: none"> - Disparition de la tâche centrale - Apparition d'une tâche supplémentaire (0 -1 1)
Dimension de la maille	$a = 11,57 \text{ nm}$ $c = 12,6 \text{ nm}$	$a = 12,5 \text{ nm}$ $b = 18,2 \text{ nm} \approx a\sqrt{2}$ $c = 12,6 \text{ nm}$	$a = 12,5 \text{ nm}$ $b = 18,2 \text{ nm} \approx a\sqrt{2}$ $c = 12,6 \text{ nm}$

L'empilement hexagonal de sphères modélise fidèlement le spectre GISAXS à condition de négliger la deuxième tâche présente le long de l'axe q_y sur le spectre GISAXS du film. L'application de ce modèle aboutit à la détermination d'un réseau de paramètre $(a, a\sqrt{3}, c) = (11,57 \text{ nm}, 20 \text{ nm}, 12,6 \text{ nm})$. L'organisation orthorhombique c face centrée permet de faire apparaître une tâche double permettant de prendre en compte la tâche négligée dans le modèle hexagonal. L'application de ce modèle aboutit à un réseau de paramètre de maille $(a, b, c) = (12,5$

nm, 18,2 nm, 12,6 nm) avec $b = 18,2 \text{ nm} \approx a\sqrt{2}$. Cependant, la double tâche qui serait attendue pour $c = 1$ est absente du spectre GISAXS. L'application du modèle orthorhombique centré permet de conserver une double tâche le long de l'axe q_y et fait disparaître la tâche centrale cachée derrière le beam stop qui ne semble pas être présente dans le spectre GISAXS cependant, l'apparition d'une tâche supplémentaire (0-11) est en désaccord avec le spectre GISAXS du film.

Finalement, le manque de tâche d'ordre supérieur montre que l'organisation du réseau est loin d'être optimale, l'organisation du réseau est donc assez désordonnée rendant difficile la détermination exacte de sa structure. Le réseau orthorhombique c face centrée est peut être la solution la plus convaincante pour traduire l'organisation du film de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% mais avec tout de même un désordre assez important à prendre en compte. L'obtention d'une organisation sphérique orthorhombique face centrée n'est pas inédite dans le domaine des films de copolymères à blocs puisque Paik et al. ont montré en 2010 qu'un recuit sous acétone entraînait une transition cylindrique – sphérique du film de copolymère poly(α -méthylstyrène-*b*-4-hydroxystyrène) avec obtention d'un réseau sphérique orthorhombique centré [Paik 10].

2.2.2. Comparaison GISAXS, AFM et SAXS

La figure III.19.a présente les images AFM 500 nm×500 nm et 250 nm×250 nm réalisées sur les films minces ainsi que leur transformée de Fourier respective. La Transformée de Fourier réalisée à partir de l'image AFM 250 nm×250 nm met en évidence une organisation du type hexagonale, cependant on constate une déformation du réseau hexagonal suivant un axe plaçant les tâches de la TF suivant une ellipse plutôt qu'un cercle qui devrait être observé dans le cas d'un réseau hexagonal à cause de la symétrie d'ordre 3. Cette déformation vient appuyer l'hypothèse de l'organisation orthorhombique c face centrée obtenue par mesure GISAXS plutôt que celle du réseau hexagonal.

On observe que la transformée de Fourier de l'image AFM 500 nm×500 nm présente beaucoup moins d'ordre, puisque la TF est pratiquement identifiable à un anneau continu. Ce traitement de l'image montre que l'organisation sphérique du copolymère est seulement un ordre local ce qui est en accord avec l'analyse réalisée par GISAXS qui montrait un film assez désordonné.

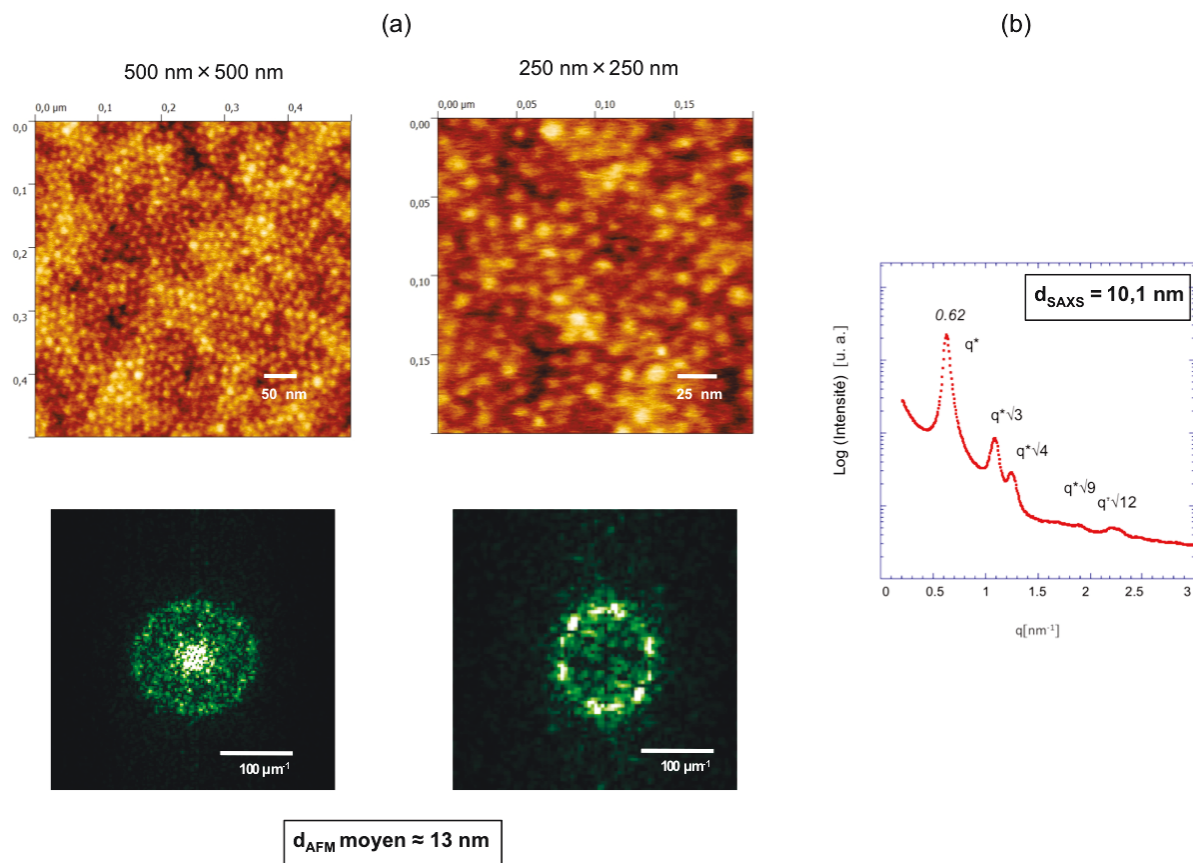


Figure III.19 (a) Image AFM et transformée de Fourier et (b) Spectre SAXS des films de MH-*b*-PS recuit sous SVA Eau 10% / THF 90%.

En revanche, les résultats GISAXS sont en désaccord avec les mesures réalisées par SAXS puisque le spectre SAXS (figure III.19.b) semble indiquer une fois encore l'existence d'un réseau cylindrique hexagonal de périodicité $a = 10,1$ nm alors que le GISAXS montre que les films organisés dans les mêmes conditions de recuit présente un ordre sphérique.

2.2.3. Interprétation des mesures SAXS

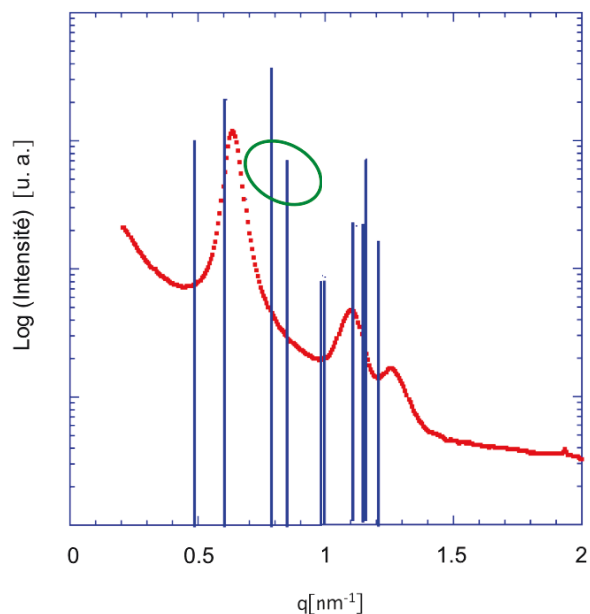
La stratégie d'interprétation du profil du spectre SAXS à partir de la correspondance entre le spectre SAXS et la position des pics de diffusion provenant de l'ordre mesuré par GISAXS, ne donne pas dans le cas de l'ordre sphérique un résultat aussi convaincant que dans le cas de l'ordre cylindrique (partie 2.1.3). La figure III.20.a et III.20.b montre respectivement la superposition du spectre SAXS avec les pics de diffusion provenant respectivement du réseau orthorhombique c face centré et du réseau empilement hexagonal.

a. Réseau orthorhombique c face centrée

Pic de diffusion du réseau orthorhombique c face centrée de maille (a, b, c) = (12,5 nm, 18,2 nm, 12,6 nm)

(hkl)	Intensité	Multiplicité	d_{hkl}	q (nm)
(001)	482991	2	12,6	0,49
(110)	529885	4	10,30	0,61
(020)	176845	2	9,1	0,69
(111)	446128	8	7,97	0,79
(021)	166905	4	7,37	0,85
(002)	44610	2	6,3	0,99
(200)	43161	2	6,24	1,00
(201)	54087	4	5,6	1,12
(130)	48400	4	5,45	1,15
(112)	90541	8	5,37	1,16
(022)	38502	4	5,18	1,21

Superposition du spectre SAXS (90:10) et des pics de diffusion du réseau orthorhombique c face centrée



b. Réseau empilement hexagonal

Pic de diffusion du réseau empilement hexagonal de maille (a, c) = (11,57 nm, 12,6 nm)

(hkl)	Intensité	Multiplicité	d_{hkl}	q (nm)
(001)	151065	2	12,6	0,50
(100)	231180	6	10,02	0,63
(101)	204295	12	7,84	0,80
(002)	14660	2	6,3	0,99
(2-10)	30596	6	5,78	1,08
(102)	42434	12	5,33	1,17
(2-11)	39691	12	5,25	1,19
(200)	15782	6	5,600	1,25
(201)	21948	12	4,65	1,34
(2-12)	13840	12	4,26	1,47

Superposition du spectre SAXS (90:10) et des pics de diffusion du réseau empilement hexagonal

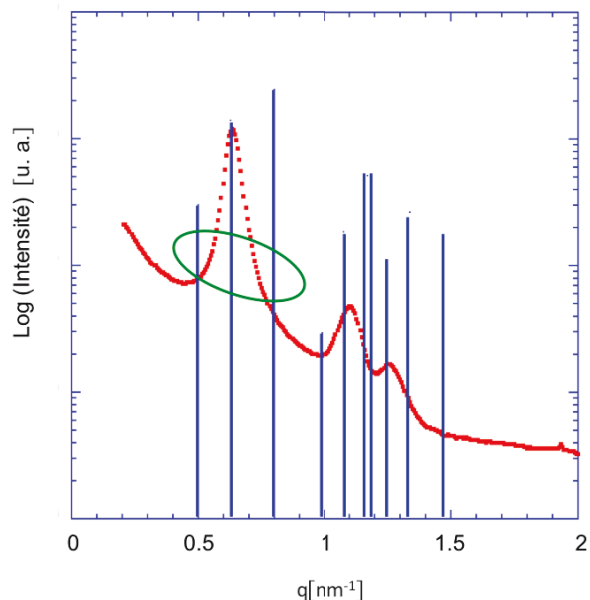


Figure III.20 (a) Position des pics de diffusion théorique du réseau orthorhombique c face centrée de maille (a, b, c) = (12,5 nm, 18,2 nm, 12,6 nm) et superposition du spectre SAXS du film de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau/THF (10:90) et des pics de diffusion du réseau rectangulaire centré 2D.

(b) Position des pics de diffusion théorique du réseau empilement hexagonal de maille (a, b, c) = (11,57 nm, 12,6 nm) et superposition du spectre SAXS du film de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau/THF (10:90) et des pics de diffusion du réseau rectangulaire centré 2D.

La figure III.20.a montre l'existence de pics de diffusion du réseau orthorhombique c face centrée pour des positions qui ne coïncident pas avec les positions des pics de diffusion du spectre SAXS. Dans le cas de l'empilement hexagonal (figure III.20.b), on observe une disposition symétrique des pics de diffusion du réseau empilement hexagonal autour du premier pic de diffusion du spectre mais leurs positions sont assez éloignées du maximum du pic. Dans les deux cas, la prise en considération d'un réseau théorique 3D provoque l'apparition d'un nombre important de pics de diffusion théorique par rapport au nombre restreint des pics du spectre SAXS. De plus, on constate que les positions de ces pics sont globalement assez aléatoires par rapport aux pics de diffusion du spectre SAXS.

La figure III.21, compare le spectre SAXS du film de MH-*b*-PS, interprété en partie 2.1.3 comme présentant une organisation cylindrique, avec le spectre SAXS du film organisation « sphérique » étudié dans cette partie. On constate, que malgré un léger décalage en vecteur d'onde de $0,05 \text{ nm}^{-1}$ le profil des deux spectres est très similaire.

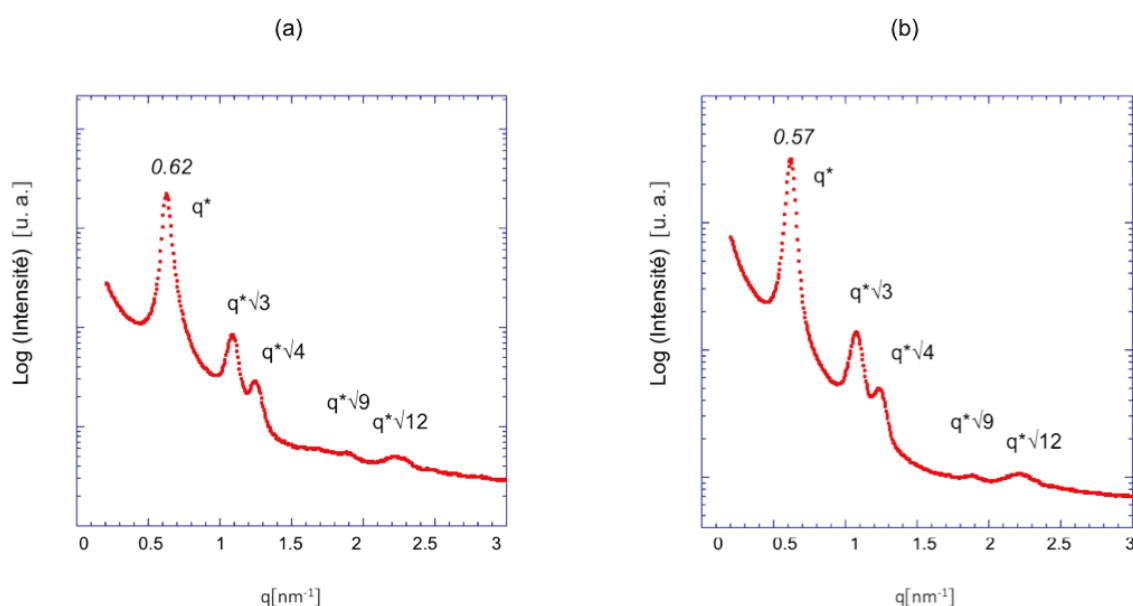


Figure III.21 (a) Spectre SAXS du film de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% présentant en GISAXS une organisation sphérique (b) Spectre SAXS du film de MH-*b*-PS recuit par SVA Eau 50% / THF 50% présentant en GISAXS une organisation cylindrique.

Le film très épais ($\approx 10 \mu\text{m}$) recuit sous vapeur de solvant dans les conditions Eau 10% / THF 90% présenterait donc un ordre cylindrique alors que le film mince (30-300 nm) caractérisé par GISAXS présente un ordre sphérique. Dans ces conditions, cela signifierait que la morphologie de la phase organisée n'est pas dépendante de l'épaisseur du film lorsque la variation d'épaisseur

reste du domaine du nanomètre mais que par contre le passage à des films de plusieurs micromètres d'épaisseur modifie la morphologie du film.

Il serait attendu que les dimensions et l'orientation du réseau soient modifiées entre le film mince et le film épais, mais il est tout de même surprenant que la morphologie du film (sphérique ou cylindrique) soit complètement dépendante de l'épaisseur du film.

Nous avons montré qu'en situation de film mince le changement de la composition de la vapeur et plus précisément son enrichissement en eau entraîne le gonflement de la phase MH provoquant l'établissement d'une organisation cylindrique au détriment de l'organisation sphérique (chapitre II). Nous proposons que l'existence d'un film si épais (10 μm) n'est pas favorable à une absorption homogène du solvant dans toute l'épaisseur du film. La formation de domaines dans le film non exposés aux mêmes conditions de solvant pourrait entraîner une transition anticipée de l'organisation sphérique vers l'organisation cylindrique à certains endroits du film. Nous avons pu constater par GISAXS que cette organisation cylindrique est bien mieux organisée que le système sphérique. Par conséquent, l'existence au sein du domaine sphérique majoritaire de domaines cylindriques minoritaires mais bien mieux organisés prendrait le dessus au niveau du signal du spectre SAXS (figure II.22). Comme toute technique de caractérisation non locale de l'ordre, l'information obtenue par mesure SAXS est caractéristique de la phase la mieux organisée et non de la phase majoritaire.

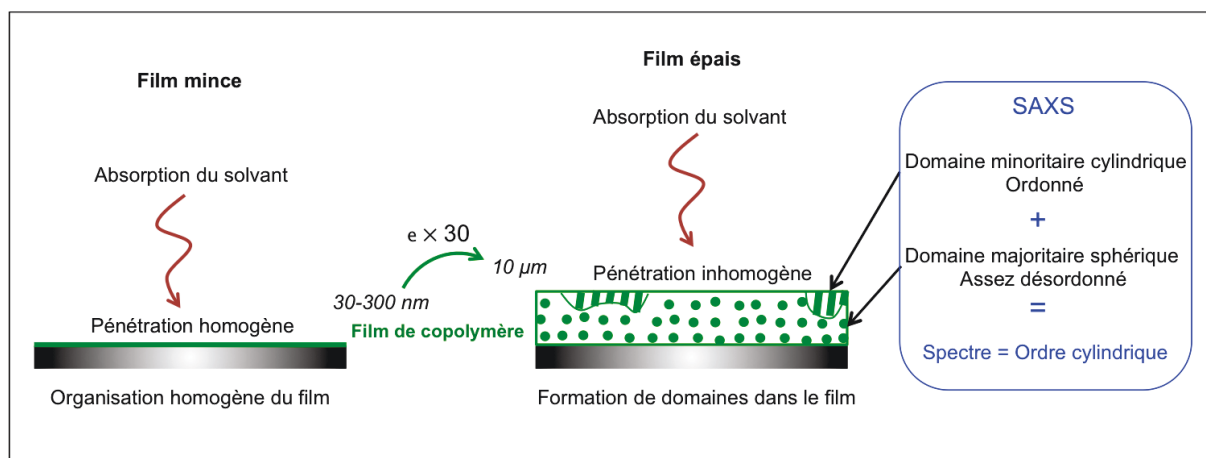


Figure III.22. Représentation schématique de la structure des films de MH-b-PS recuit par SVA Eau 10% / THF 90% et observé par SAXS.

Le film épais recuit sous solvant dans les conditions Eau 10% / THF 90% pourrait donc bien présenter majoritairement un ordre sphérique, mais l'absorption inhomogène du solvant de recuit à cause de l'épaisseur du film entrainerait la formation dans certaines zones de domaines cylindriques. La vapeur étant tout de même globalement moins riche en eau le gonflement de la phase MH est moins importante ce qui explique l'observation par SAXS de domaines avec des cylindres de dimensions légèrement inférieures (10,1 nm) par rapport aux cylindres de la phase cylindriques établie dans les conditions plus riche en eau (11 nm).

3. Conclusion

L'étude menée par GISAXS sur la morphologie des films minces de 30 nm et 300 nm a permis de déterminer la nature exacte de l'organisation des films dans les conditions réelles de préparation des films (épaisseur et substrat). Cette étude a été essentielle pour lever l'ambiguïté sur la nature de l'organisation des films obtenue dans le chapitre II. Ainsi, les deux morphologies caractéristiques du MH-*b*-PS recuit sous vapeur de solvant sont la morphologie sphérique et la morphologie cylindrique horizontale et non la morphologie cylindrique verticale et cylindrique horizontale qu'une interprétation rapide de la mesure SAXS aurait pu faire croire.

La première organisation caractérisée est l'organisation du MH-*b*-PS obtenue par recuit sous solvant dans les conditions Eau 50% / THF 50%. La mesure GISAXS a permis de déterminer qu'il s'agissait d'une organisation de cylindres horizontaux suivant un réseau rectangulaire centré dont les dimensions font penser à un tassement de la maille hexagonale suivant l'axe perpendiculaire au substrat. De plus, nous avons pu constater une augmentation du désordre du film avec l'augmentation de son épaisseur traduite par la présence de domaines désorientés de 35° par rapport à l'organisation principale. Par la suite, l'étude des films recuit dans des conditions plus pauvre en eau, i.e. Eau 10% / THF 90%, a permis de déterminer que le MH-*b*-PS présentait dans ces conditions, un ordre sphérique de qualité à longue distance médiocre suivant un réseau proche d'un réseau orthorhombique *c* face centrée.

Ces mesures nous ont permis de montrer que le changement de composition Eau/THF de la vapeur du recuit sous solvant avait un impact sur la nature de l'organisation en modifiant la fraction volumique du MH au point de permettre l'obtention à partir d'un même copolymère à la fois d'une organisation sphérique et d'une organisation cylindrique. Contrairement aux travaux réalisés par Gowd et al. [Gow 10] et Paik et al. [Paik 10] qui observent par GISAXS au sein d'un même film de copolymères des transitions entre réseaux sphériques et réseaux cylindriques par SVA, nous montrons dans cette étude que la sélectivité du solvant vis à vis du copolymère MH-*b*-PS est contrôlée ici non pas par un changement strict de solvant mais par une modification de la proportion d'eau dans le mélange Eau/THF à cause de la variation progressive du volume du MH avec l'absorption d'eau.

Le MH présente donc une grande capacité de variation de volume sous l'effet de l'absorption d'eau. Le contrôle de cette absorption d'eau par le MH est donc un élément essentiel à prendre en compte pour obtenir la morphologie souhaitée.

Références bibliographiques

- [Bus 06] : P. Busch, M. Rauscher, D.-M. Smilgies, D. Posselt, C. M. Papadakis, J. Appl. Cryst. 39, 433, 2006.
- [Cav 07] : K. A. Cavicchi, T. Russell, Macromolecules 40, 1181, 2007.
- [Cho 88] : J. O. Choi, J. A. Moore, J. C. Corelli, J. P. Silverman, H. Bakhru, J. Vac. Sci. Techno. B6, 2286, 1988.
- [Gow 10] : E. B. Gowd, M. Böhme, M. Stamm, Synchrotron Radiat. Polym. Sci. 14, 012015, 2010.
- [Kim 09] : E. Kim, H ; Ahn, D. Y. Ryu, J. Kim, J. Cho, Macromolecules 42, 8385, 2009.
- [Laz 06] : R. Lazzari, IsGISAXS : a tool for analyzing Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering analysis from nanostructures, <http://www.insp.jussieu.fr>, Version 2.6, 2006.
- [Lee 05] : B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree, Macromolecules 38, 4311, 2005.
- [Mar 09] : E. Martinelli, S. Menghetti, G. Galli, A. Glisenti, S. Krishnan, M. Y. Paik, C. K. Ober, D.-M. Smilgies, D. A. Fisher, J. Poly. Sci. : Part A : Poly. Chem. 47, 267, 2009.
- [Paik 10] : M. Y. Paik, J. K. Bosworht, D. M. Smilgies, E. L. Schwartz, A Xavier, C. K. Ober, Macromolecules 43, 4253, 2010.
- [Ren 09] : G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Surf. Sci. Rep. 64, 255, 2009.

Chapitre IV :

Etude de l'absorption du solvant par les films minces de MH-*b*-PS au cours du recuit sous vapeur de solvant

Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons en œuvre une technique expérimentale permettant de caractériser l'absorption de solvant par le film de copolymère au cours du traitement sous vapeur de solvant.

Le recuit sous vapeur de solvant a permis d'obtenir ces dernières années, des résultats remarquables sur l'auto-organisation des films de copolymère. Le SVA s'est particulièrement distingué du recuit thermique en offrant la possibilité supplémentaire de contrôler grâce à la composition du solvant, la morphologie de la phase auto-organisée mais aussi son orientation [Phi 10, Kim 13]. Grâce au travail réalisé sur l'auto-organisation du MH-*b*-PS dans cette thèse, nous montrons également que le SVA devient un outil indispensable pour réaliser l'auto-organisation de certains copolymères dont la transition vitreuse est peu marquée ou la température de dégradation trop basse. Cependant, le détail du mécanisme d'action du recuit sous vapeur de solvant sur l'auto-organisation des films de copolymère est encore mal connu. Compte tenu de l'ampleur que prend ce mode d'auto-organisation dans le domaine des copolymères, il semble indispensable d'améliorer notre compréhension de ce mécanisme afin de pouvoir l'optimiser et le rendre applicable dans le cadre d'applications industrielles.

Le suivi en temps réel de l'interaction polymère-solvant est une des conditions indispensables à la compréhension des mécanismes en jeu au cours du SVA. Des travaux récents ont montré qu'il était possible de mesurer l'évolution de l'épaisseur du film de copolymère au cours du traitement par SVA en utilisant des mesures par spectroscopie optique (rélectivité [Mok 11] ou ellipsométrie) ou bien indirectement grâce à la connaissance du paramètre d'interaction solvant-polymère et de la mesure de la pression partielle du solvant [Got 12]. Ces techniques permettent de caractériser le gonflement du film mais ne donnent pas accès aux quantités exactes de solvant absorbées. Dans ce chapitre, nous proposons de démontrer que la technique de mesure par micro-balance à quartz, QCM-D peut être exploitée comme outil pour mesurer en temps réel non seulement la quantité de solvant absorbée par les films de copolymère mais aussi pour connaître l'évolution des propriétés viscoélastiques du film de copolymère au cours du SVA.

Dans la première partie du chapitre, nous verrons la mise en œuvre de la technique de mesure par QCM-D dans le cadre du traitement par vapeur de solvant des films de copolymère. L'efficacité et l'intérêt de cette technique de mesure seront démontrés dans le cas des films minces de MH-*b*-PS. Les résultats d'absorption de solvant obtenus sur les films minces de MH-*b*-PS ainsi que

l'évolution de la viscoélasticité des films seront présentés et permettront de mettre en évidence des régimes spécifiques d'absorption du solvant par le film en fonction de la composition de la vapeur du solvant. Enfin, la réalisation de l'organisation du MH-*b*-PS en solution permettra de montrer le potentiel d'auto-organisation du MH-*b*-PS. La comparaison des conditions d'organisation en solution avec les conditions du traitement par vapeur sous solvant permettra de dégager une voie d'amélioration à suivre pour augmenter la performance du traitement sous vapeur de solvant.

1. Caractérisation par QCM-D de l'absorption du solvant au cours du recuit sous solvant par le film de MH-*b*-PS

1.1. Principe de la mesure par QCM-D

1.1.1. Dispositif expérimental

La microbalance à quartz (QCM) est une méthode microgravimétrique basée sur les propriétés piézoélectriques d'un cristal de quartz. La microbalance à quartz avec suivi de la dissipation d'énergie (QCM-D) apporte des informations sur l'épaisseur (ou la masse) du dépôt et les propriétés viscoélastiques des couches adsorbées et acoustiquement liées à la lame de quartz par les mesures des variations de fréquence de résonance (Δf est relatif aux changements de masse) et les variations de dissipation d'énergie (ΔD est relatif aux propriétés viscoélastiques du dépôt). Le principe de la mesure a été décrit par Rodahl *et al.* [Rod 95]. Le cristal est excité à sa fréquence fondamentale (5MHz) par une tension électrique sinusoïdale. Lors de la coupure de la source d'excitation, la fréquence de résonance et le temps de relaxation de l'oscillation sont mesurés pour le mode fondamental ($n=1$) ainsi que pour les harmoniques $n=3, 5, 7, 9, 11$ et 13 correspondant aux fréquences 15, 25, 35, 45, 55 et 65 MHz respectivement. Le temps caractéristique d'amortissement de l'oscillation donne accès à la dissipation d'énergie liée aux énergies dissipées et stockées :

$$D = \frac{E_{\text{dissipée}}}{2\pi E_{\text{stockée}}}$$

Où $E_{\text{dissipée}}$ est l'énergie dissipée pendant un cycle d'oscillation et $E_{\text{stockée}}$ est l'énergie stockée dans l'oscillateur.

Un dépôt de matière sur le cristal engendre une baisse de la fréquence de résonance du cristal, $\Delta f_n < 0$ et une variation de dissipation, $\Delta D > 0$ qui dépendent de l'harmonique et qui sont mesurées par rapport à la référence (cristal nu par exemple en début d'étude). Dans le cas le plus simple d'un dépôt parfaitement rigide, solidaire du cristal et uniformément distribué sur la surface du cristal, les variations de fréquence normalisées $\Delta f_n/n$ sont identiques et les dissipations sont faibles ($\Delta D/(-\Delta f_n/n) \ll 4 \cdot 10^{-7} \text{ Hz}^{-1}$) [Rev 11]. Par conséquent le rapport $\Delta D/(-\Delta f_n/n)$ fournit des informations sur les propriétés mécaniques du film. La masse déposée par unité de surface du cristal, $\Delta m_{\text{Sauerbrey}}$, peut alors être calculée à l'aide la relation de Sauerbrey [Sau 59] :

$$\Delta m_{\text{Sauerbrey}} (\text{ng/cm}^2) = -C \times \Delta f (\text{Hz})$$

où $C = 17,7 \text{ ng.Hz}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ est la constante de sensibilité massique pour un cristal de quartz dont la résonance fondamentale f_0 est de 5 MHz.

Cette technique présente en théorie une grande sensibilité de détection, de l'ordre de 5 ng/cm^2 en milieu liquide et de 1 ng/cm^2 en milieu gazeux. Nous avons donc tenté d'exploiter cette technique dans le cas du recuit sous solvant afin de mesurer la quantité de solvant absorbée par le film de copolymères au cours du traitement par SVA.

La figure IV.1 décrit le schéma du montage expérimental réalisé pour injecter les vapeurs de solvant dans la cellule de QCM-D. Nous avons utilisé une seringue placée à la verticale au fond de laquelle se trouvent quelques millilitres du mélange de solvant liquide. Les vapeurs formées au dessus du mélange sont ensuite injectées dans le système grâce à un pousse seringue réglé sur le débit souhaité. Une deuxième seringue injecte de l'air afin de sécher les films et obtenir des conditions initiales identiques pour tous les films. Le passage d'un gaz à l'autre (air à solvant ou solvant à air) est assuré par une vanne à double entrée. Les mesures ont été réalisées à température ambiante. La valeur du débit de 5.8 cc/h est un compromis entre la stabilisation du signal mesuré qui nécessite un débit suffisant et la durée de l'expérience fixée par le volume des seringues à disposition.

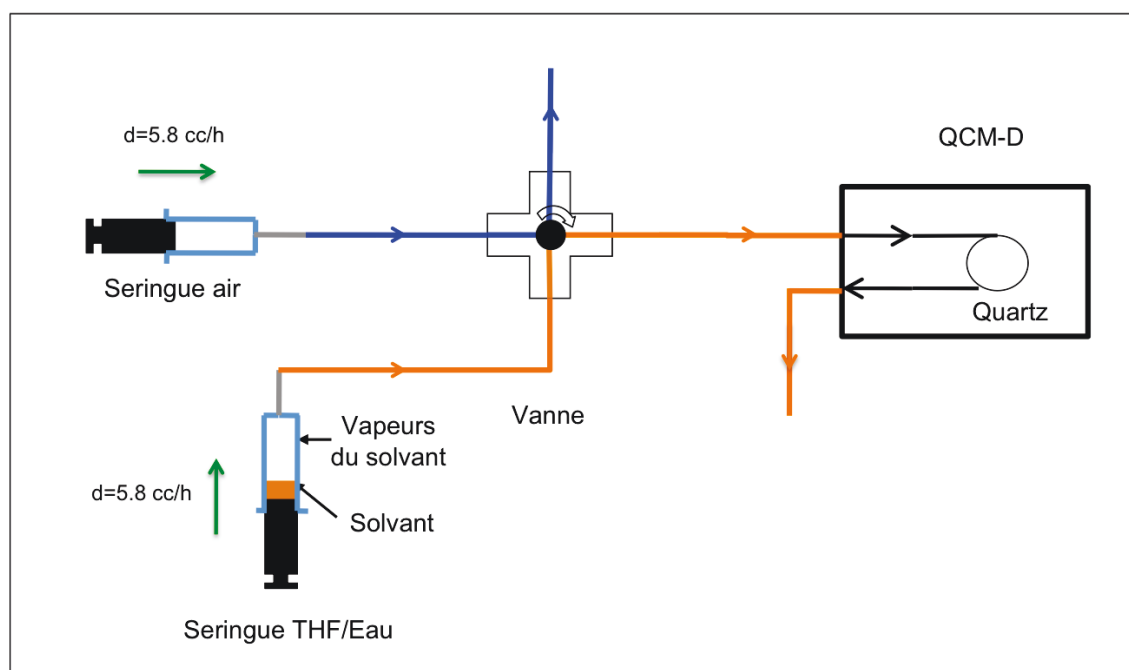


Figure IV.1. Dispositif expérimental d'injection des vapeurs de solvant dans la cellule de QCM-D.

1.1.2. Mesure à blanc

Avant de réaliser des mesures en condition réelle, il est nécessaire de connaître la réaction du dispositif à vide vis à vis des vapeurs de solvant introduites. La figure IV.2 montre deux mesures réalisées à blanc avec ce dispositif, avec un quartz présentant un dépôt surfacique de SiO_2 mais sans film de copolymère.

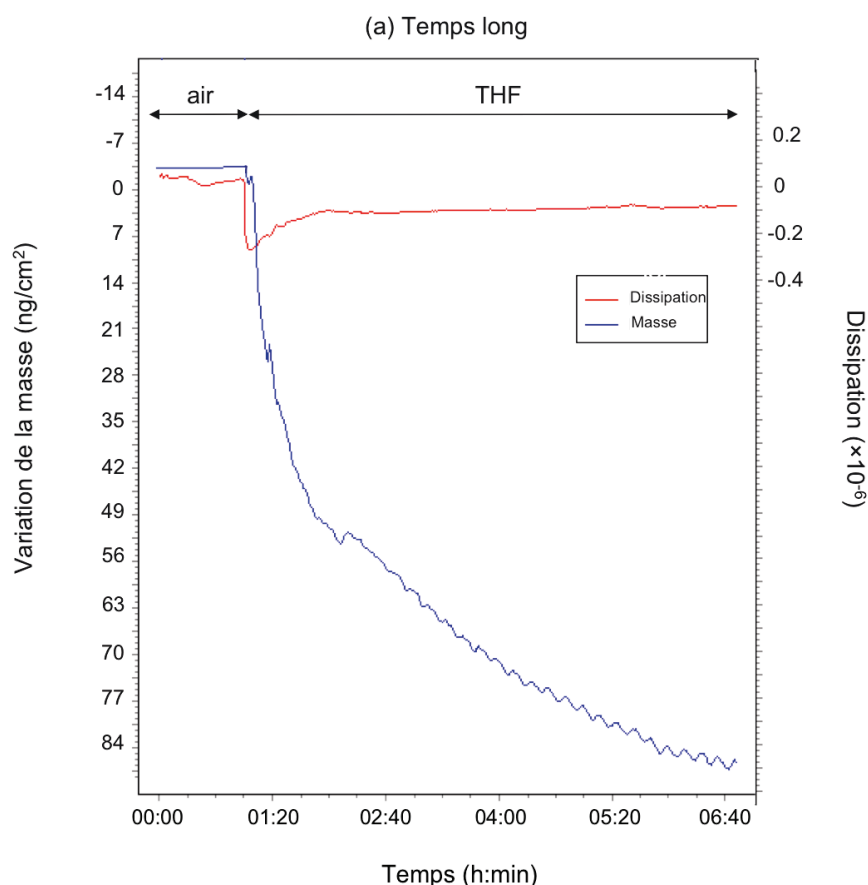


Figure IV.2. Variation de la masse et de la dissipation de la pastille de quartz avec dépôt SiO_2 sans couche de copolymère en fonction du gaz injecté (Seuls les signaux de l'harmonique $n=3$ sont représentés). Mesure aux temps long avec transition air-THF.

La figure IV.2 montre l'évolution de la dissipation et de la variation de masse de la pastille de quartz (déduite de la variation de la fréquence de résonance du quartz par l'équation de Sauerbrey) lorsque le système est soumis à l'air puis aux vapeurs de THF. Lorsque de l'air pur est injecté dans la cellule, nous n'observons pas de variation de la masse du quartz ni de la dissipation. En revanche, lorsque le système est soumis aux vapeurs de THF, on observe une prise de masse du système avec une déviation négative de la fréquence. Cependant, nous pouvons constater que le signal de dissipation reste sensiblement stable autour de la valeur 0 malgré une

perturbation lors de la transition air-THF. Par conséquent, l'application de la relation de Sauerbrey est justifiée pour estimer la prise de masse du système. Dans les graphiques présentés, la déviation en fréquence est directement convertie en variation de masse, selon la relation de Sauerbrey. Par la suite, le signal de dissipation sera présenté afin de justifier l'utilisation de la relation de Sauerbrey. De plus, bien que les mesures aient été faites pour tous les harmoniques, nous présentons dans les graphiques seulement l'harmonique $n=3$, représentatif de la déviation observée pour les autres harmoniques.

La figure IV.2 montre également, qu'après plus de cinq heures d'exposition, le dispositif à blanc (i.e. sans film de copolymère déposé) a absorbé une masse de THF de 87 ng/cm^2 . Nous verrons par la suite que cette prise de masse est largement négligeable devant la prise de masse mesurée avec film de copolymère. Le joint réalisant l'étanchéité du système est très probablement à l'origine de cette absorption de THF.

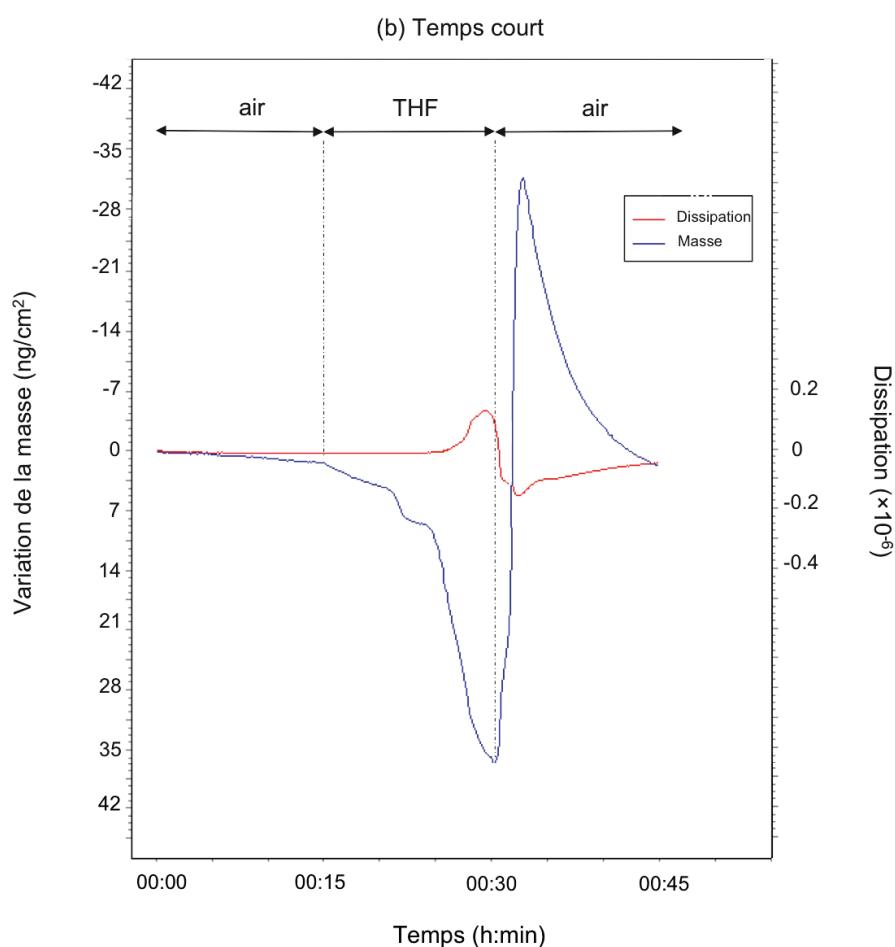


Figure IV.3. Variation de la masse et de la dissipation de la pastille de quartz avec dépôt SiO_2 sans couche de copolymère en fonction du gaz injecté (Seuls les signaux de l'harmonique $n=3$ sont représentés). Mesure au temps court avec transition air-THF-air.

La figure IV.3 montre la réponse du système à vide et aux temps courts à une exposition successive air-THF-air. Ces résultats permettent de constater que l'absorption en THF n'est pas instantanée, elle commence quelques minutes après la rotation de la vanne. Ce délai est dû au temps que met le THF pour parcourir le tuyau entre la seringue et le film. En revanche, le remplacement du THF par l'air entraîne le dégagement instantané du THF absorbé par le film probablement à cause de la diminution instantanée de la pression de vapeur saturante du THF causée par l'introduction de l'air dans le tuyau. Après 15 min de séchage à l'air, on retrouve l'état initial du système avant absorption du THF.

1.2. Etude de l'absorption du film de MH-*b*-PS au cours du temps

1.2.1. Mesure de l'absorption du solvant par les homopolymères MH et PS

Une première mesure d'absorption de solvant a été réalisée sur les homopolymères MH et PS afin de quantifier l'absorption d'Eau par le MH et l'absorption de THF par le PS. Les films d'homopolymères sont déposés à la tournette sur un quartz présentant un dépôt de SiO₂ à partir d'une solution de MH dissout dans de l'eau et d'une solution de PS dissout dans du THF. La concentration des solutions a été calibrée pour réaliser des films d'épaisseur 50 nm.

Les résultats présentés en figure IV.4 permettent déjà de constater que la sensibilité de la mesure par QCM-D est suffisante pour détecter la prise de solvant à l'état gazeux par la couche de polymère. On remarque des oscillations périodiques du signal d'environ 15 min imputables au mécanisme du pousse seringue qui lors de sa rotation provoque une variation périodique de la pression dans le système. Dans les graphiques de la figure IV.4, c'est la variation de la fréquence de résonance qui est représentée et non la variation de la masse car les mesures sur les homopolymères étant plus quantitative que qualitative, il n'est pas nécessaire de déterminer la variation de masse des films.

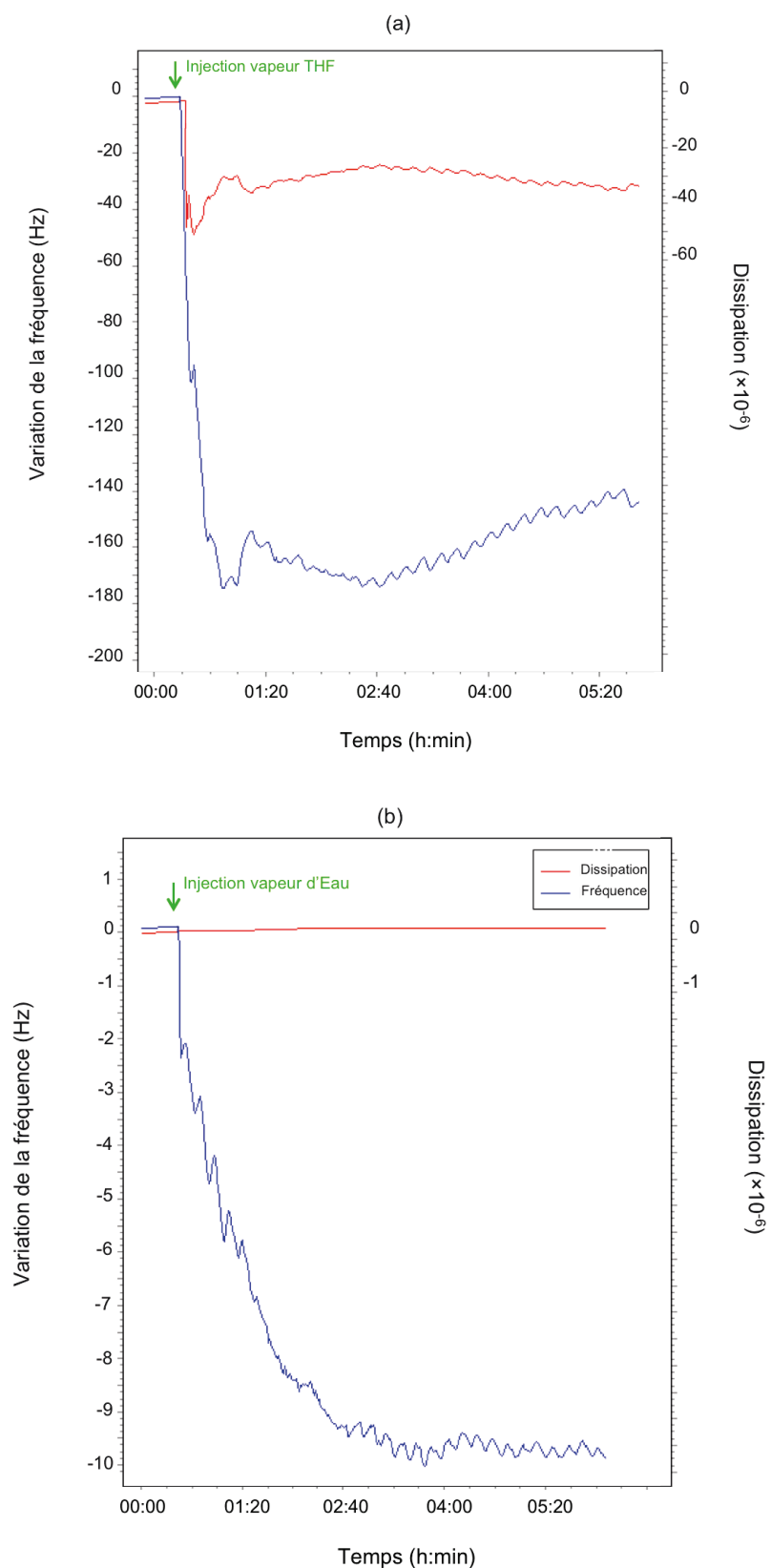


Figure IV.4. Mesure par QCM-D de l'évolution de la fréquence de résonance du quartz avec dépôt de SiO_2 en présence d'un film d'homopolymère et de vapeur de solvant (Seuls les signaux de l'harmonique $n=3$ sont représentés). (a) Cas de l'homopolymère PS en présence de vapeurs de THF et (b) Cas de l'homopolymère MH en présence de vapeurs d'eau.

Cette mesure nous indique que pour des films d'épaisseur équivalente, la quantité de THF absorbée par le PS est environ 18 fois plus importante que la quantité d'eau absorbée par le MH. De plus, on peut constater que l'absorption du THF par le PS est plus rapide que l'absorption de l'eau par le MH puisque l'absorption en THF atteint un palier en moins d'une heure alors que l'absorption en eau du MH se poursuit pendant plusieurs heures.

La mesure par QCM-D est une mesure qui permet de caractériser la masse totale de solvant absorbée par le film de polymère sans possibilité de différenciation entre les solvants. Cependant, les mesures réalisées sur les homopolymères indiquent que la quantité d'eau absorbée par le MH est négligeable devant la quantité de THF absorbée par le PS. Par conséquent, dans le cadre de l'étude de l'absorption du solvant Eau/THF par le copolymère MH-*b*-PS, nous considérerons l'approximation suivante sur la variation totale de la masse du film :

$$\Delta m_{totale} = \Delta m_{Eau} + \Delta m_{THF} \approx \Delta m_{THF}$$

1.2.2. Mesure par QCM-D de l'absorption de solvant par le film de MH-*b*-PS au cours du temps

Dans cette partie, nous avons réalisé une première mesure par QCM-D de l'absorption au cours du temps d'un film de MH-*b*-PS exposé à des vapeurs de solvant Eau/THF. Les mesures d'absorption par QCM-D ont été réalisées sur des films de MH-*b*-PS déposés à la tournette sur des pastilles de quartz présentant une couche de SiO₂ en surface afin de se rapprocher le plus possible des conditions d'organisation sur substrat de silicium avec oxyde natif.

La figure IV.5, rappelle les résultats d'organisation au cours du temps des films de MH-*b*-PS obtenus par SAXS dans le chapitre II. La combinaison de ces résultats d'organisation par SAXS avec le résultat de la mesure d'absorption de solvant réalisée par QCM-D pour le recuit Eau 50% / THF 50% est représentée par la figure IV.6. La mesure par QCM-D montre que le film absorbe au cours des 4h de recuit une quantité totale de solvant de 4,2 µg/cm². La vitesse d'absorption du solvant n'est pas uniforme puisque la moitié du solvant (i.e. 2,1 µg/cm²) est absorbée au cours des 30 premières minutes du recuit, l'autre moitié sera absorbée au cours des 3h30 suivantes. Nous avons vu précédemment que le PS avait tendance à absorber très rapidement la quantité maximale de THF (équilibre atteint en moins de 30 min) tandis que le MH mettait plus de 2h à absorber la quantité maximale d'eau. Or, lors du recuit sous solvant du MH-*b*-PS, nous pouvons constater que

l'absorption du solvant commence à ralentir après 30 min. On peut donc penser que l'eau absorbée par le MH doit agir comme un régulateur sur l'absorption du THF par le PS en ralentissant son absorption à partir de 30 min de traitement. Cette régulation pourrait s'expliquer par le gonflement de la phase MH produit par l'eau qui viendrait entraver l'expansion de la phase PS et ralentir ainsi l'absorption de THF.

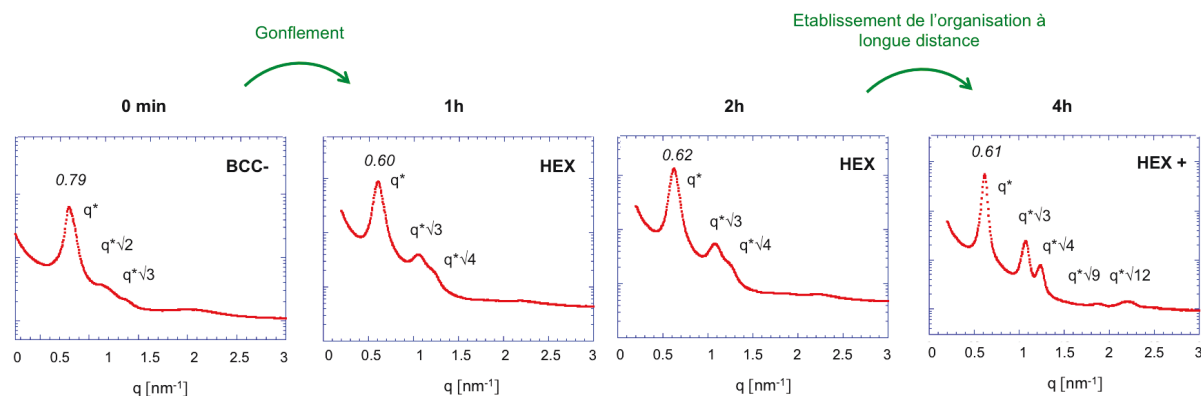


Figure IV.5. Rappel des résultats d'organisation des films de MH-*b*-PS au cours du temps déterminés par mesure SAXS et présentés précédemment dans le chapitre 2.

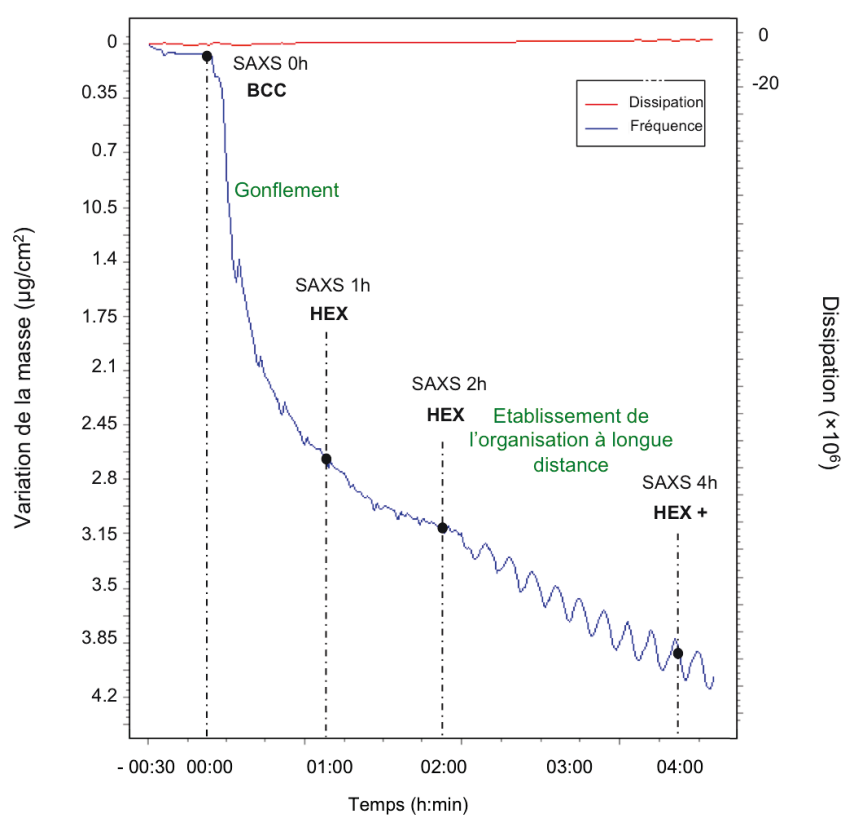


Figure IV.6. Mise en relation des mesures SAXS au cours du temps et de l'absorption mesurée par QCM-D d'un film de MH-*b*-PS traité avec un solvant de composition Eau 50%/THF 50% (Seuls les signaux de l'harmonique $n=3$ sont représentés).

Nous pouvons constater qu'après 1h de recuit, l'absorption de solvant a déjà bien ralenti, d'après les mesures SAXS, les phases ont gonflé mais le film ne présente pas encore d'organisation à longue distance. Entre 1h et 2h, l'organisation du film ne s'améliore pas, ce résultat montre que l'organisation à longue distance du film n'est pas une organisation progressive et qu'elle nécessite une quantité suffisante de solvant pour s'établir, cette quantité n'étant atteinte qu'entre 2h et 4h d'exposition au solvant. Les mesures SAXS ont montré que cette quantité supplémentaire de solvant n'est pas utilisée pour modifier le volume des phases puisque la modification de volume a lieu au cours de la première heure. Cette mesure montre donc l'existence d'un seuil minimum de solvant nécessaire pour apporter une mobilité suffisante aux chaînes et permettre leur réorganisation à longue distance.

En conclusion, la combinaison des mesures de caractérisation de l'organisation par SAXS avec la caractérisation de l'absorption de solvant par le film menée par QCM-D permet de mieux apprécier le lien entre le solvant et le mécanisme d'auto-organisation des films de MH-*b*-PS. Lors d'une première phase assez rapide ($\approx 30\text{min}$) les phases de MH et de PS piègent le solvant et augmente leur volume en fonction de la composition de la vapeur du solvant, puis c'est une fois que la mobilité des chaînes de MH et de PS est suffisante grâce à l'apport supplémentaire de solvant que l'organisation à longue distance se met en place.

1.3. Effet de la composition de la vapeur de solvant sur les films de MH-*b*-PS

1.3.1. Absorption de solvant par les films de MH-*b*-PS dans le cas du mélange Eau/THF

La figure IV.7 présente les courbes d'absorption par le MH-*b*-PS obtenues pour différentes compositions de la vapeur de solvant Eau/THF. Pour chaque mesure, le film de MH-*b*-PS a été déposé sur un quartz présentant une couche de surface de SiO₂. Le dépôt de la solution à la tournette a été réalisé pour tous les films à partir de la même solution de MH-*b*-PS diluée à 1% dans du THF afin de minimiser au maximum la dispersion en épaisseur des films entre chaque mesure.

La figure IV.7 montre clairement une tendance dans le comportement des films de copolymère

exposés aux vapeurs de solvant Eau/THF ; plus la quantité d'eau dans la vapeur augmente, plus la quantité de solvant absorbée par le film diminue passant de $6,3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (composition Eau 5% / THF 95%) à $2,1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (composition Eau 80% / THF 20%). Nous observons donc que l'enrichissement de la vapeur en eau n'a pas un effet additif sur la quantité de solvant absorbée mais au contraire entraîne une diminution de la quantité de THF absorbée par le film. Par conséquent, l'augmentation du volume de la phase MH provoquée par l'augmentation de l'eau disponible dans la vapeur entraîne une diminution du volume de la phase de PS puisque la quantité de THF absorbée diminue. Nous confirmons donc bien que l'augmentation du volume de la phase de MH entraîne la compression de la phase de PS provoquant une diminution du THF absorbé par le PS. La diminution des pentes des courbes d'absorption indique un ralentissement de la vitesse d'absorption du THF lorsque la quantité d'eau augmente. Ce ralentissement illustre donc le gonflement de plus en plus rapide de la phase de MH lorsque la quantité d'eau augmente. Ces mesures nous indiquent que les volumes respectifs des phases sont modifiés selon la composition Eau/THF de la vapeur du solvant et que les variations des volumes des deux phases MH et PS sont liées.

Après chaque mesure d'absorption, une caractérisation par AFM de la morphologie des films a été réalisée. Les résultats de ces organisations sont indiqués sur la figure IV.7 en fonction de la composition du solvant. On remarque un déplacement des différents types d'organisation en fonction de la composition du solvant par rapport au cas des traitements sous solvant réalisés dans un bécher (chapitre II). Par exemple, la limite entre l'organisation cylindrique et le mélange cylindrique/sphérique s'est déplacée vers une composition du solvant liquide Eau 50% / THF 50% alors que dans le cas du recuit dans un bécher cette limite se situe vers une composition Eau 20% / THF 80%. Cette différence est probablement liée au fait que le dispositif expérimental du traitement sous solvant n'est pas le même dans les deux cas ce qui doit modifier la composition de la vapeur de solvant. Pour le recuit réalisé dans un bécher, le système est fermé, le réservoir liquide est à proximité de l'échantillon et le volume de vapeur est important (150 mL). Alors que dans le cas du recuit lors de la mesure par QCM-D, le système est ouvert puisque les vapeurs sont injectées dans la cellule, cette cellule est de taille très petite ($1\mu\text{m}^3$) et le réservoir de solvant se trouve loin de l'échantillon.

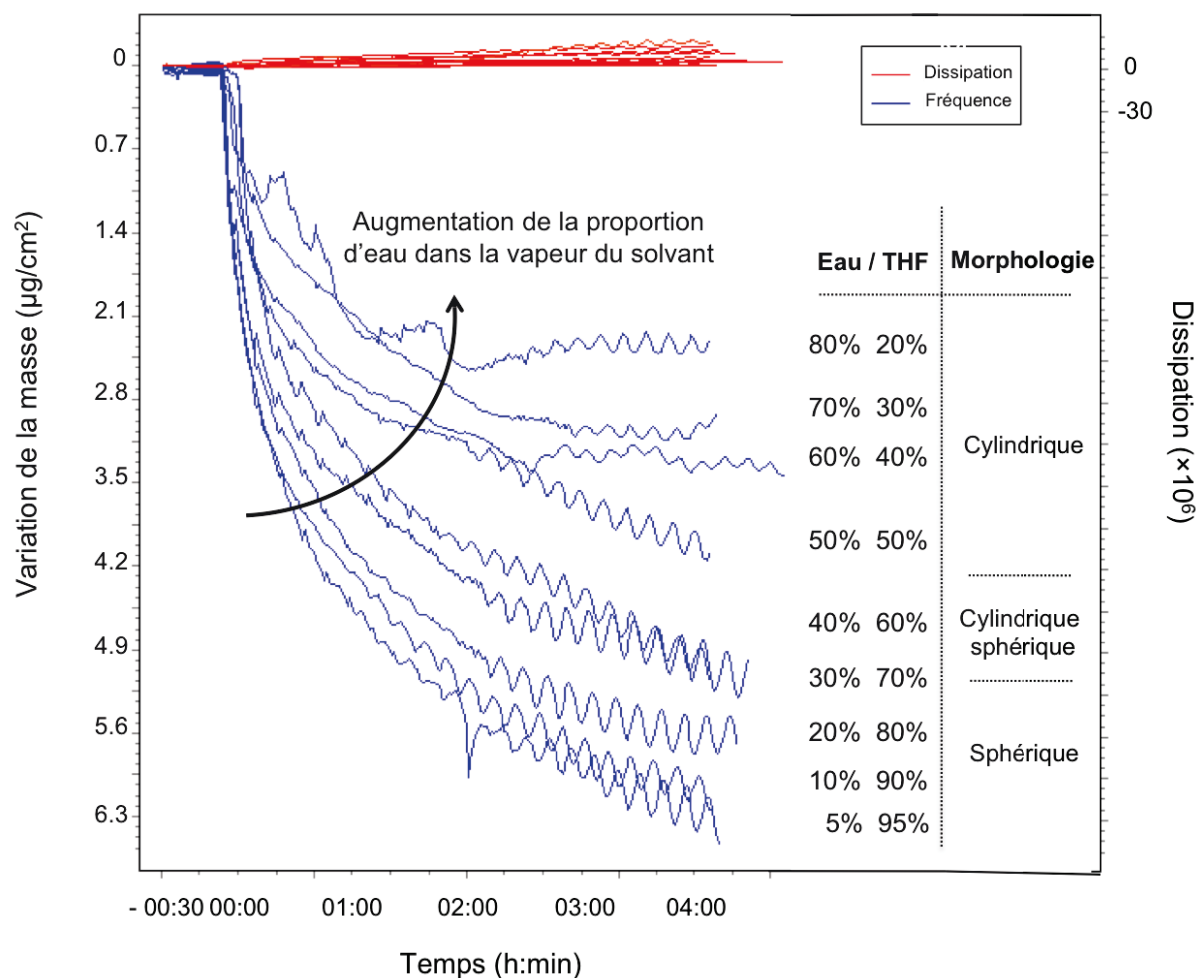


Figure IV.7. Mesure par QCM-D de la variation de la masse des films de MH-*b*-PS suite à l'absorption de solvant et son évolution en fonction de la composition du solvant (Seuls les signaux de l'harmonique $n=3$ sont représentés).

La comparaison entre les courbes d'absorption et les organisations des films obtenues permet de constater une tendance très différente au niveau du profil des courbes d'absorption des films suivant que l'organisation soit sphérique, partiellement sphérique ou cylindrique. Ainsi, les courbes d'absorption de l'organisation cylindrique atteignent un palier au bout de 2h d'exposition au solvant alors que dans le cas des organisations sphériques ou partiellement sphériques ce palier n'est jamais atteint, la prise de solvant par les films ralentit mais ne s'arrête pas. Il semble donc que nous ayons au niveau du régime d'absorption du solvant par les films un critère de distinction entre une organisation cylindrique de qualité qui stop l'absorption de solvant par le film au bout d'un certain temps et une organisation sphérique assez désordonnée qui continue d'absorber du solvant ou du moins qui absorbe du solvant plus longtemps. Cette différence doit être liée à la structure du film, qui en configuration cylindrique dispose d'une phase de MH de volume beaucoup plus importante qui vient comprimer la phase de PS et empêcher son expansion

stopper ainsi l'absorption de THF. Tandis que dans le cas de l'organisation sphérique, le MH est beaucoup moins volumineux donc la contrainte exercée sur le PS est moins forte ce qui permet au PS de continuer à absorber du THF.

Nous venons de voir que les courbes d'absorption des films de MH-*b*-PS possèdent deux profils distincts qui sont caractéristiques des deux types d'organisations. Mais ces deux profils se trouvent dans des domaines d'absorption bien précis, le profil correspondant à l'organisation sphérique correspond aux courbes avec l'absorption de solvant la plus importante alors que le profil des courbes d'absorption correspondant à l'organisation cylindrique se trouve dans le domaine d'absorption le plus faible. Il est aisé de comprendre qu'une morphologie sphérique du copolymère avec le PS situé à l'extérieur des sphères (volume disponible proportionnel à r^3 , avec r rayon des sphères) absorbera beaucoup plus de THF qu'une morphologie cylindrique où le volume disponible pour la phase située à l'extérieur des cylindres est moins important (volume proportionnel à r^2). Dans ce cas, la très grande différence de quantité de solvant absorbée par les films de MH-*b*-PS en fonction de la composition de solvant est un argument pour confirmer la structure sphérique des films de copolymère à forte concentration en THF et non la structure cylindrique verticale qui aurait dû avoir un régime d'absorption beaucoup plus similaire au régime mesuré pour les cylindres horizontaux puisque les deux types de cylindres étaient de tailles très proches.

1.3.2. Absorption de solvant par le film de MH-*b*-PS en absence d'eau

La figure IV. 8 regroupe les résultats obtenus par mesure par QCM-D concernant l'absorption des films de MH-*b*-PS en présence de vapeur de solvant Eau/THF et en présence de THF pur.

La mesure d'absorption par le film des vapeurs de THF pur vient s'insérer dans une position intermédiaire entre les courbes des films de morphologie cylindrique et ceux présentant en partie une morphologie sphérique. Or, nous savons que la morphologie de ces films est une morphologie sphérique, on aurait donc pu s'attendre à ce que l'absorption de THF par ce film soit du même type que l'absorption observée dans le cas des films exposés à une composition de solvant Eau/THF conduisant à une morphologie sphérique puisque dans ce cas le volume disponible pour le gonflement du PS est plus important. Cependant, il faut considérer que dans la situation du recuit 100% THF, aucune mobilité n'est apportée aux chaînes de MH, par conséquent le gonflement de la phase de PS est limité par le fait que le cœur des structures sphériques en MH ne

peut pas bouger. Le fait que la courbe d'absorption du film recuit avec 100% THF atteigne un palier, illustre bien que l'absorption du solvant par le film est bloquée à partir d'un certain seuil. Le réseau des sphères ne peut donc pas se distordre pour permettre le gonflement maximal de la phase de PS.

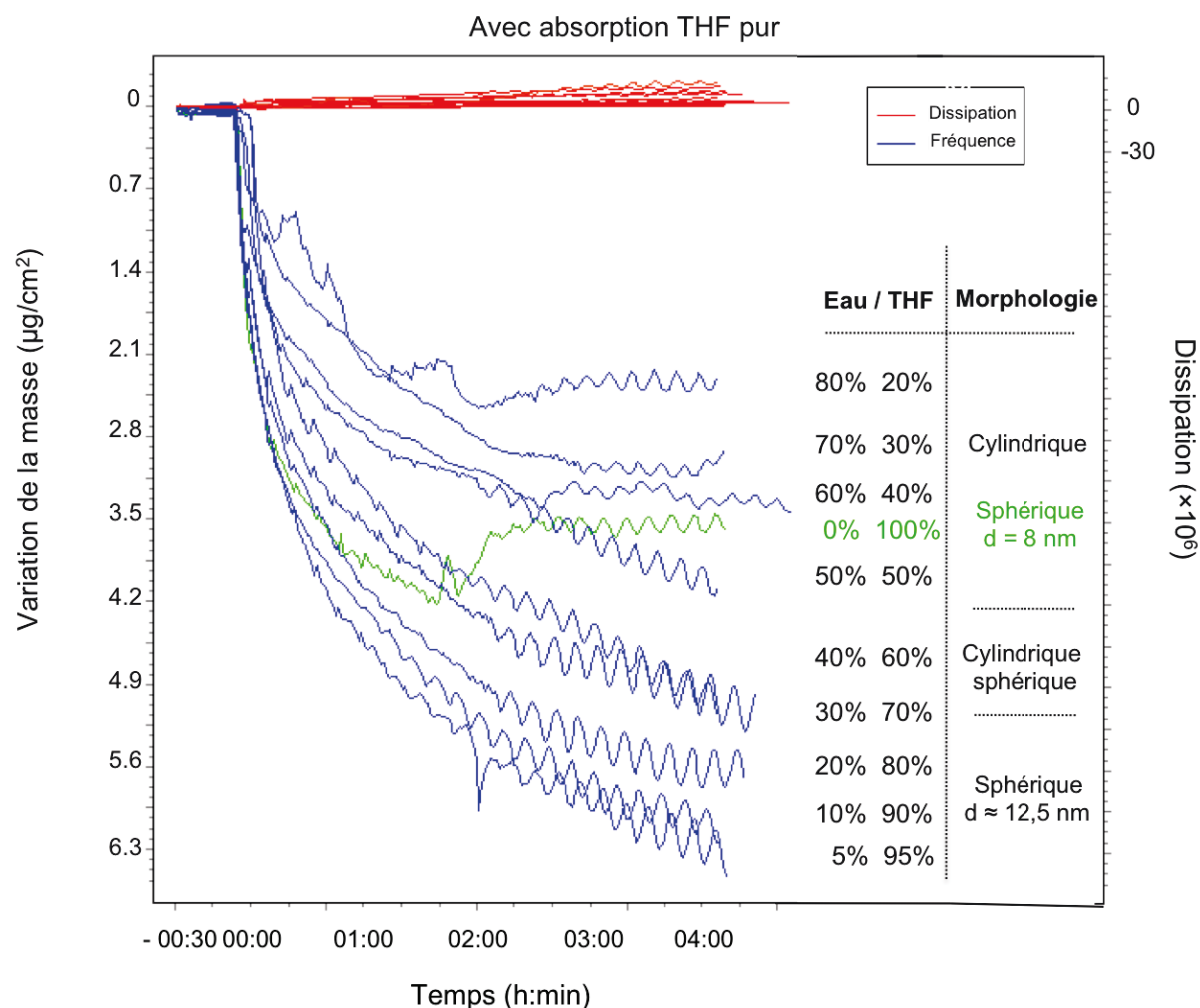


Figure IV.8. Mesure par QCM-D de la variation de la masse des films de MH-*b*-PS suite à l'absorption du mélange de solvant Eau/THF et THF pur (Seuls les signaux de l'harmonique n=3 sont représentés).

1.3.3. Viscoélasticité des films de MH-*b*-PS

La figure IV.9 présente l'évolution de la dissipation des films en fonction de la variation de la fréquence de résonance du quartz au cours du recuit sous vapeur de solvant.

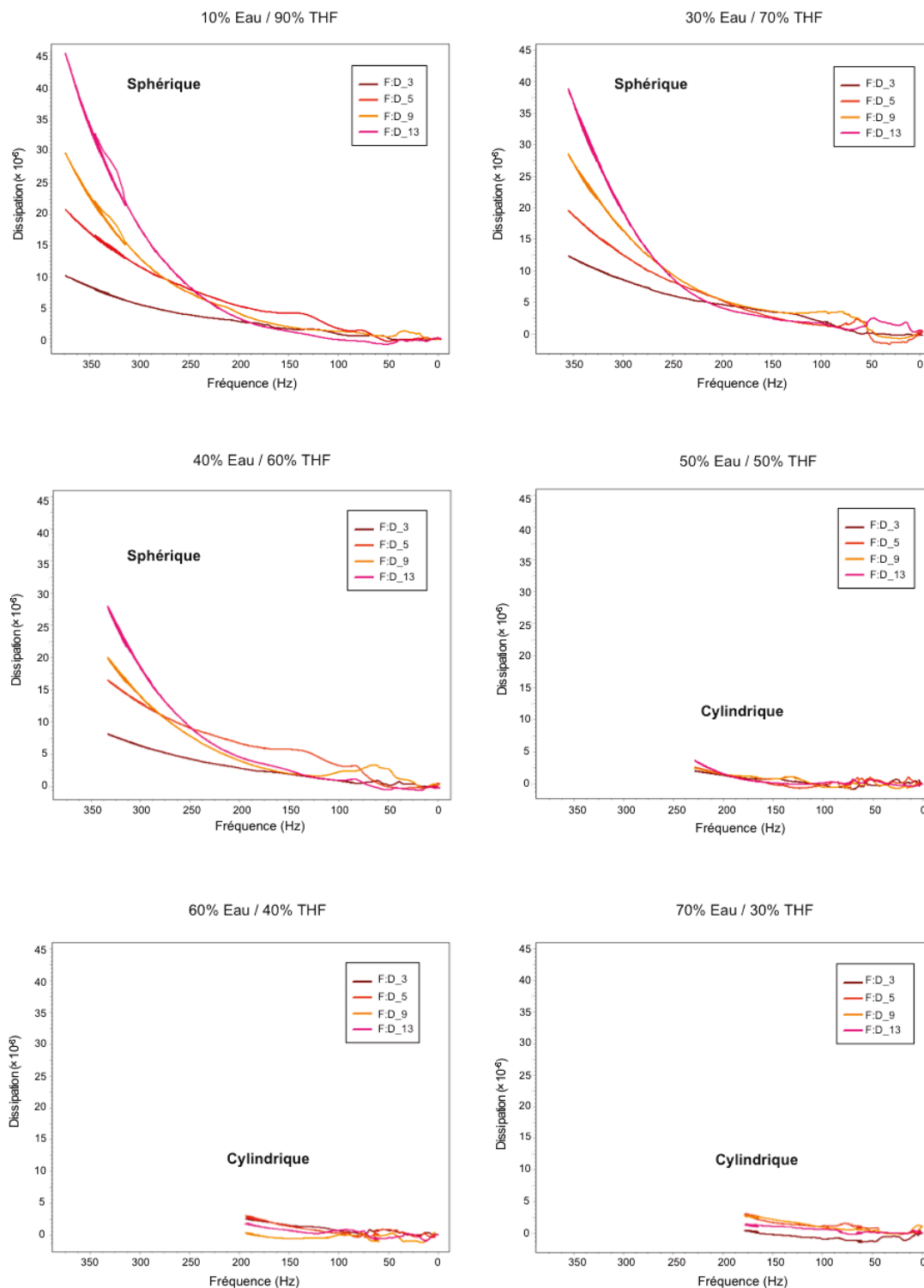


Figure IV.9. Caractéristiques $D=f(F)$ des films de MH-*b*-PS pour différentes compositions du mélange liquide de solvant Eau/THF. Quatre harmoniques ($n= 3, 5, 9, 13$) du signal de dissipation sont présentées en fonction de la fréquence.

La figure IV.9 représente la dissipation du film en fonction de la variation de la fréquence de résonance. Ces graphiques mettent donc en relation les propriétés viscoélastiques du film en fonction de la prise de masse du film. Dans un premier temps on retrouve les observations réalisées précédemment sur l'absorption de solvant par les films de MH-*b*-PS en fonction de l'organisation du film. Les graphiques $D=f(F)$ montrent clairement deux régimes d'absorption du solvant, un régime de forte absorption avec une variation de la fréquence supérieure à 330 Hz en fin de traitement pour l'organisation sphérique et une variation plus faible, inférieure à 230 Hz dans le cas des films cylindriques. On observe donc un saut au niveau de la quantité de solvant absorbée par le film marquant une séparation entre l'obtention d'un réseau sphérique et l'obtention d'un réseau cylindrique dans les films de MH-*b*-PS.

La mesure de la dissipation des films de MH-*b*-PS est un des avantages supplémentaires de la technique de QCM-D par rapport aux mesures de suivi simple de l'épaisseur des films. En effet, la variation de dissipation du film renseigne sur ses propriétés viscoélastiques. Une variation de dissipation faible caractérisera un film rigide, tandis qu'une variation de dissipation élevée sera caractéristique d'un film plus visqueux [Rev 11]. On remarque sur la figure IV.9, deux comportements distincts de la dissipation pour les films recuits sous vapeur de solvant. Les films dont l'organisation a été caractérisée comme étant sphérique présentent une dissipation variant entre $10 \cdot 10^6$ et $40 \cdot 10^6$ suivant l'harmonique considéré, tandis que les films caractérisés comme étant cylindriques présentent une variation de dissipation 10 fois plus faible comprise entre 0 et $4 \cdot 10^6$.

En effet, le caractère viscoélastique d'un film est dépendant de sa structuration. La gêne du mouvement par encombrement au sein de la structure est responsable de l'augmentation de la viscosité. Ainsi, une structuration anisotrope du système, tel que des cylindres va induire une contrainte opposée à l'écoulement et donc à la déformation, augmentant ainsi la rigidité du système.

Ces mesures par QCM-D, montrent donc que la mesure de la dissipation des films au cours du recuit sous vapeur de solvant pourrait être utilisée comme un outil permettant de distinguer la nature de l'organisation des films de copolymère.

1.3.4. Conclusion

L'étude par QCM-D a montré que suivant la morphologie finale des films le régime d'absorption de solvant par les films n'était pas le même. Dans le cas d'une organisation cylindrique l'absorption de solvant atteint un palier au bout de 2h30 illustrant l'arrêt de l'absorption du solvant par le film tandis que dans le cas de du film ayant une organisation sphérique, l'absorption de solvant par le film ralentit au cours du temps mais continue et n'a toujours pas atteint de palier au bout de 4h.

L'étude par QCM-D de l'absorption de solvant par le film a permis de mettre en évidence la rigidité plus élevée du MH par rapport au PS puisque nous avons observé que l'augmentation du volume du bloc de MH, due à l'absorption d'eau, avait pour conséquence de comprimer la phase de PS.

Comme dans le cas de l'auto-organisation d'autres systèmes de copolymères diblocs, nous avons vu que le solvant avait un impact sur la morphologie du film au travers de sa sélectivité provoquant l'augmentation du volume de tel ou tel bloc. Mais nous constatons aussi que dans le cas de ce copolymère, la structure « rod-coil » a un impact sur la morphologie du film car la différence de rigidité entre les deux blocs joue aussi sur le volume respectif des blocs en provoquant la diminution du volume de la phase la plus souple. Nous pouvons donc conclure que dans le cas de ce copolymère de structure « rod-coil », le volume respectif des blocs et donc la morphologie de la phase auto-organisée est due à la sélectivité du solvant vis à vis des blocs de MH et de PS mais aussi à la différence de rigidité entre les blocs.

L'étude des propriétés viscoélastiques des films au cours du recuit sous vapeur de solvant grâce à la mesure de la dissipation du signal offre un outil de caractérisation très net et inédit dans le domaine des copolymères à blocs pour déterminer la morphologie des films de copolymères auto-assemblés. Ainsi par extension, un film lamellaire sera plus rigide qu'un film cylindrique, qui sera plus rigide qu'un film avec une organisation sphérique puisque les propriétés viscoélastiques d'un film sont dépendantes de sa structure.

2. Auto-organisation du MH-*b*-PS en solution

2.1. Capacité d'auto-organisation du MH-*b*-PS en solution

2.1.1. Comparaison de l'ordre du MH-*b*-PS obtenu en solution et par SVA

L'auto-organisation des films de MH-*b*-PS par traitement SVA a montré que la meilleure qualité d'organisation du copolymère était un réseau cylindrique obtenu dans le cas d'une composition de la vapeur de solvant aux alentours de Eau 20% / THF 80% (voir la position du plateau du diagramme binaire du mélange Eau/THF). Nous avons reproduit ces conditions de solvant pour essayer d'auto-organiser le MH-*b*-PS en solution. Des solutions de MH-*b*-PS dissoutes dans un solvant de composition Eau 20% / THF 80% ont donc été réalisées pour plusieurs concentrations massique du copolymère allant de 10% à 45%. Les mesures ont été réalisées au sein d'un tube scellé pour éviter les pertes de solvant par évaporation. L'auto-organisation du copolymère a été obtenue pour une concentration massique minimale de 45%. La figure IV.10, compare le spectre SAXS de la solution auto-organisée de MH-*b*-PS avec le spectre SAXS d'un film de MH-*b*-PS auto-organisé par traitement SVA.

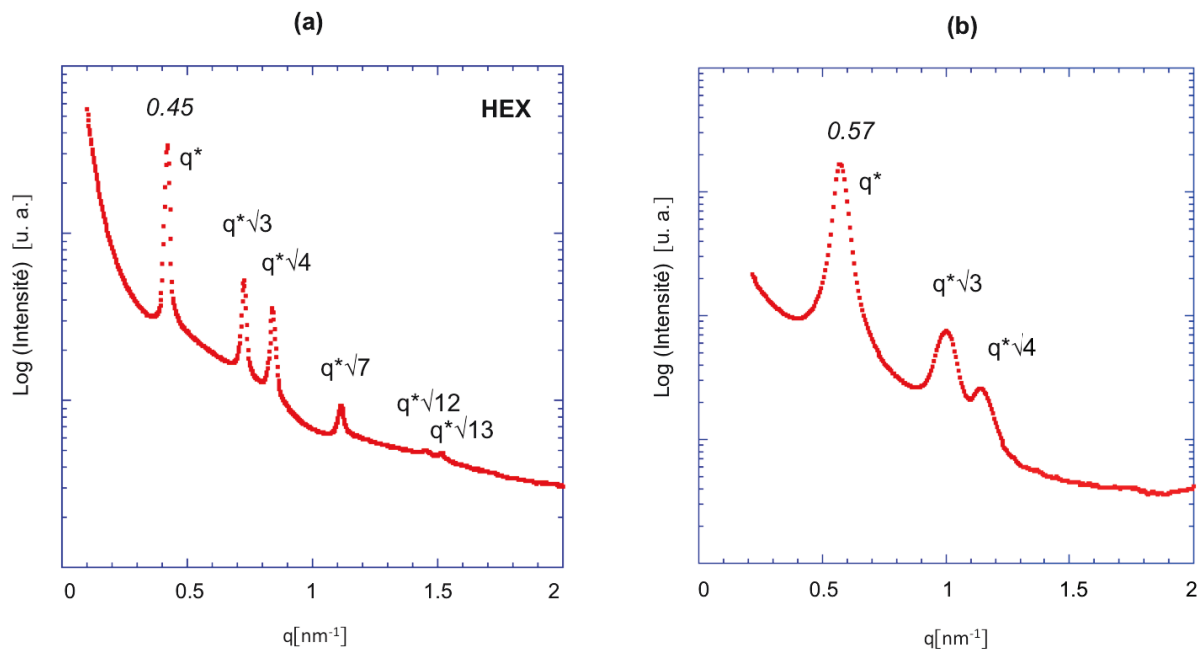


Figure IV.10. Comparaison du spectre SAXS de la solution auto-organisée de MH-*b*-PS (a) et du spectre SAXS d'un film de MH-*b*-PS auto-organisé par traitement sous vapeur de solvant (b).

La comparaison entre les deux spectres SAXS, montre que l'auto-organisation du MH-*b*-PS en solution est de qualité bien supérieure à celle obtenue par SVA sur les films. On observe une organisation caractérisée par des pics d'ordre beaucoup plus fins permettant de distinguer de façon certaine des pics d'ordres jusqu'au facteur $\sqrt{13}$. L'organisation obtenue en solution du MH-*b*-PS est de très grande qualité, se rapprochant d'une organisation de qualité cristallographique ce qui montre que dans les conditions appropriées, le MH-*b*-PS possède une très grande capacité d'auto-organisation permettant d'obtenir un ordre de qualité à grande distance avec une faible dispersion en taille des domaines.

De plus, l'obtention de cette organisation en solution montre que le réseau naturel d'organisation du MH-*b*-PS est bien un réseau hexagonal de cylindres. En effet, la finesse des pics du spectre SAXS ne laisse cette fois aucunes ambiguïtés sur la position des pics d'ordres. L'obtention d'une organisation rectangulaire centrée des cylindres caractérisée par GISAXS dans le chapitre III a donc pour origine soit la configuration film mince, soit le fait d'utiliser un traitement par SVA. On constate que la dimension caractéristique de l'organisation hexagonale obtenue en solution est plus élevée ; elle est de 14 nm alors qu'elle est comprise entre 14,5 nm et 11,8 nm dans le cas du réseau rectangulaire centré des films soumis au traitement par SVA.

2.1.2. Evolution de l'ordre de la solution de MH-*b*-PS avec la température

Afin de vérifier si la différence de taille du réseau en solution est due à la présence du solvant, la solution auto-organisée de MH-*b*-PS a été soumise à une élévation de température. Les mesures SAXS sur l'échantillon ont été réalisées en partant de la température de 20°C jusqu'à la température d'évaporation du THF de 70°C, suivi d'un retour à 20°C. La figure IV.11 présentant les spectres obtenus pour les différentes températures, montre que l'organisation hexagonale du système est conservée malgré l'augmentation de la température. Cependant, on observe une modification de l'intensité des pics de diffusion, avec en particulier la très nette disparition du pic $\sqrt{3}$ à partir de 60°C. On remarque que cette modification des pics est un phénomène réversible puisque lors du refroidissement à 20°C, on retrouve exactement le spectre initial avec les mêmes pics que ceux observés avant chauffage.

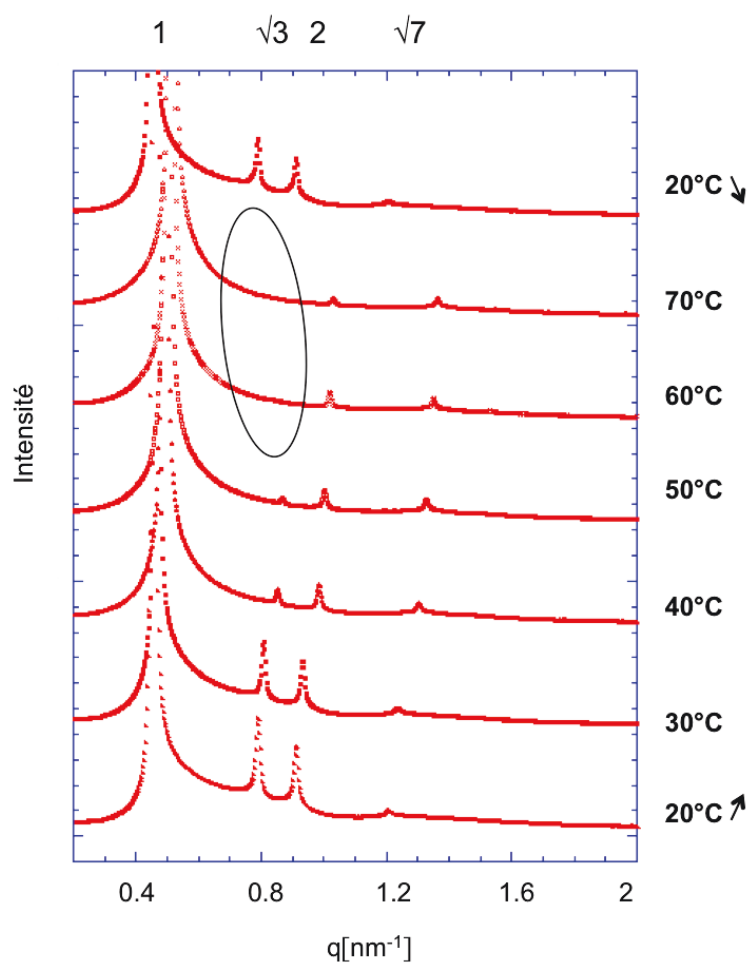


Figure IV.11. Evolution des spectres SAXS du MH-*b*-PS en solution en fonction de la température.

Le tableau IV.1 présente le relevé des positions des différents pics des spectres SAXS pour chaque température.

Tableau IV.1. Position des pics de diffusion (nm^{-1}) des spectres SAXS en fonction de la température.

	q^*	$q^*\sqrt{3}$	$q^*\sqrt{4}$	$q^*\sqrt{7}$	$q^*\sqrt{9}$
20°C	0.45	0.78	0.91	1.20	×
30°C	0.46	0.80	0.93	1.23	×
40°C	0.49	0.85	0.98	1.30	1.48
50°C	0.50	0.86	1.00	1.32	1.50
60°C	0.50	×	1.02	1.35	1.53
70°C	0.51	×	1.03	1.36	1.54
20°C ↓	0.45	0.78	0.91	1.20	×

La disparition du pic $\sqrt{3}$ avec l'augmentation de la température pourrait laisser penser à une détérioration de la qualité de l'ordre de la solution de MH-*b*-PS avec la température. Cependant, cette explication est contradictoire avec l'apparition lorsque la température augmente du pic $\sqrt{9}$, d'ordre supérieur à tous les autres pics. En revanche, la disparition progressive du pic $\sqrt{3}$ lorsque celui-ci se déplace vers la position $q = 0,86 \text{ nm}^{-1}$ peut être le signe d'un effet d'extinction du facteur de forme des cylindres de MH qui vient annuler le pic d'ordre.

L'augmentation de la température a donc permis de diminuer la dimension du réseau de 14 nm à 12,3 nm sans altérer la qualité de l'organisation du MH-*b*-PS qui conserve son organisation hexagonale cylindrique. La présence du solvant était donc à l'origine de la dimension plus élevée de l'organisation du MH-*b*-PS en solution et il a suffi d'évacuer le solvant pour diminuer la taille du réseau.

2.2. Quantification du volume de solvant absorbé par le MH-*b*-PS

2.2.1. Estimation du gonflement des films de MH-*b*-PS au cours du SVA

Les mesures réalisées par QCM-D ont permis de connaître la quantité de solvant absorbée par le film au cours du traitement par SVA. Cependant, cette quantité de solvant demeure assez abstraite, nous allons donc à partir de ces mesures estimer le gonflement que subit la couche de copolymère au cours du traitement.

A partir de la mesure de la masse de solvant absorbée par le film, il est possible d'estimer le volume V de solvant absorbé par le film en utilisant la masse volumique du THF ($\mu=0,89\text{g/cm}^3$), solvant majoritairement absorbé.

Le solvant est absorbé par le film et entraîne une variation du volume du film, cependant cette variation dépend de l'interaction entre le solvant et le copolymère. Pour réaliser le calcul qui suit, nous estimerons que la variation d'épaisseur e du film est équivalente au volume de solvant absorbé.

Cela revient à considérer que le solvant absorbé forme un film indépendant du copolymère sur sa surface S , la variation d'épaisseur est donc donnée par la relation :

$$\Delta e = \frac{V_{\text{solvant}}}{S_{\text{film}}}$$

Les mesures d'absorption de solvant par QCM-D, ont été réalisées sur des films étalés à la tournette avec une solution de MH-*b*-PS de concentration massique 1%, selon l'étalonnage réalisé par ellipsométrie, les films de MH-*b*-PS ont donc une épaisseur de 75 nm. Le tableau IV.2 présente l'estimation du gonflement du film de MH-*b*-PS au cours du traitement par SVA.

Tableau IV.2. Estimation du gonflement du film de MH-*b*-PS au cours du traitement par SVA en fonction de la composition du solvant.

Composition du solvant liquide Eau/THF	Masse de solvant absorbée (μg)	Δe (nm)	e _{solvant} /e _{film}
0% / 100%	3,5	39	52 %
5% / 95%	6,3	71	95 %
10% / 90%	6,3	71	95 %
20% / 80%	5,6	63	84 %
30% / 70%	5,2	58	77 %
40% / 60%	5,2	58	77 %
50% / 50%	4	45	60 %
60% / 40%	3,2	36	48 %
70% / 30%	3	34	45 %
80% / 20%	2,5	28	37 %

Le Tableau IV.2 montre que la quantité de solvant absorbée par le film constitue au minimum la moitié du volume équivalent du film et au maximum sa totalité. On retrouve le même ordre de grandeurs du gonflement des films au cours du recuit sous solvant que celui déjà constaté dans la littérature, où l'on observe environ un doublement de l'épaisseur du film [Alb 11, Son 12].

2.2.2. Comparaison entre les volumes de solvant absorbés par le MH-*b*-PS en solution et au cours du SVA

Le Tableau IV.2 montre que dans le cas du recuit sous solvant conduisant à une organisation cylindrique du film de MH-*b*-PS, la masse de solvant absorbée par le film est d'environ 3 µg.

La masse du film de copolymère déposé sur le quartz est donnée par la relation :

$$m_{film} = V_{film} \times \mu_{MH-b-PS}$$

La masse volumique du MH-*b*-PS est de 1,22 g/cm³, l'épaisseur du film est de 75 nm et la surface du film est de 1 cm². Par conséquent, la masse du film de MH-*b*-PS est de 9 µg.

Le rapport entre la masse du MH-*b*-PS et la masse du solvant absorbée est donc :

$$\frac{m_{MH-b-PS}}{m_{solvant}} = \frac{9 \mu g}{3 \mu g} = 3$$

Dans le cas de l'auto-organisation du MH-*b*-PS en solution, le MH-*b*-PS à une concentration massique de 45% dans le solvant donc le rapport entre les masses est :

$$\frac{m_{MH-b-PS}}{m_{solvant}} = \frac{0,45}{0,55} = 0,8$$

La quantité de solvant absorbée lors de l'auto-organisation du MH-*b*-PS en solution est donc trois fois plus importante que dans le cas du traitement par SVA. En solution comme lors du traitement par SVA, la mobilité des chaînes permettant l'auto-organisation du MH-*b*-PS est apportée par le solvant. La différence de quantité de solvant absorbée par le MH-*b*-PS dans les deux situations montre que dans le cas du SVA la quantité de solvant absorbée n'est peut être pas suffisante pour permettre aux chaînes d'acquérir leur mobilité maximale et obtenir une organisation de qualité équivalente à celle obtenue en solution.

3. Conclusion

Le travail réalisé dans ce chapitre a montré qu'il était possible de caractériser en temps réel l'absorption du solvant réalisée par le film de copolymère au cours d'un traitement par SVA en ayant recouru à une mesure par QCM-D. Il devient alors possible d'obtenir des informations quantitatives et qualitatives sur l'interaction solvant-copolymère. Les travaux très récents de Khan et al. [Kha 13] viennent confirmer l'intérêt que l'on devrait porter à la mesure par QCM-D dans le cadre du recuit sous vapeur de solvant de films de copolymère.

Les mesures réalisées sur les films de MH-*b*-PS ont permis de mettre en évidence le lien direct entre la composition du solvant et la quantité de solvant absorbée par le film. L'analyse de l'allure des courbes d'absorption montre que l'absorption d'eau par le MH a un effet sur la morphologie des films mais aussi sur l'absorption de THF par le PS en montrant que le gonflement de la phase de MH entraîne la compression de la phase PS. Ce comportement permet de confirmer la rigidité plus élevée de la phase de MH par rapport à la phase de PS et montre qu'en plus de la sélectivité du solvant, la différence de rigidité entre les deux blocs a un impact sur la morphologie du film.

De plus, la comparaison de l'organisation des films obtenue avec l'allure des courbes d'absorption du solvant correspondantes a révélé qu'il était possible de distinguer le type d'organisation du film, sphérique ou cylindrique, en fonction de l'allure de la courbe d'absorption et surtout de l'allure des courbes de dissipation qui mettent en évidence un comportement viscoélastique des films différents suivant leur structuration. Il est intéressant de remarquer qu'en l'absence de mesures par GISAXS pour caractériser l'ordre des films minces, la mesure de l'absorption du solvant par le film révèle le changement de la nature de l'ordre des films en fonction de la composition du solvant.

La comparaison de l'ordre du MH-*b*-PS obtenu en solution avec l'ordre des films obtenu par traitement SVA a montré que l'auto-organisation réalisée par SVA du MH-*b*-PS n'était pas l'organisation optimale du MH-*b*-PS. Une voie d'amélioration de ce processus d'auto-organisation par SVA serait de réussir à augmenter la quantité de solvant absorbée par le film en jouant sur la pression ainsi que de mieux contrôler la composition de la vapeur par un dispositif permettant l'injection indépendante des gazs dans la chambre comme présenté par Gotrik et al. [Got 12].

Références bibliographiques

- [Alb 11] : J. N. L. Albert, W. S. Young, R. L. Lewis III, T. D. Bogart, J. R. Smith ,T. H. Epps, ACS Nano 6, 459, 2011.
- [Got 12] : K. W. Gotrik, A. F. Hannon, J. G. Son, B. Keller, A. Alexander-katz, C. A. Ross, ACS Nano 6, 8052, 2012.
- [Kha 13] : H. U. Khan, R. Li, Y. Ren, L. Chen, M. M. Payne, U. S. Bhansali, D.-M. Smilgies, J. E. Anthony, A. Amassian, ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 2325, 2013.
- [Kim 13] : S. Kim, G. Jeon, S. W. Heo, H. J. Kim, S. B. Kim, T. Chang, J. K. Kim, Soft Matter 9, 5550, 2013.
- [Mok 11] : P. Mokarian-Tabari, T. W. Collins, J. D. Holmes, M. A. Morris, ACS Nano 5, 4617, 2011.
- [Phi 10] : W. A. Phillip, M. A. Hilmayer, E. L. Cussler, Macromolecules 43, 7763, 2010.
- [Rev 11] : I. Reviakine, D. Johannsmann, R. Richter, Anal. Chem. 83, 8838, 2011.
- [Rod 95] : M. Rodahl, F. Höök, A. Krozer, P. Brzezinski, B. Kasemo, Rev. Sci. Instrum. 66, 3924, 1995.
- [Sau 59] : G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 206, 1959.
- [Son 12] : J. G. Son, K. W. Gotrik, C. Ross, ACS Macro Lett. 1, 1279, 2012.

Chapitre V :

Etude du copolymère MH-*b*-PS en solution

Introduction

Au cours de cette thèse nous avons montré que le MH-*b*-PS était capable de s'auto-organiser à une échelle sub-15 nm. Cette haute résolution suggère une valeur très élevée du facteur d'incompatibilité χ [Lei 80]. Cependant, aucune estimation de la valeur du χ des systèmes oligosaccharide-*b*-synthétique n'a pas été réalisée jusqu'à présent. La confirmation d'une valeur élevée du χ du MH-*b*-PS permettrait d'affirmer que la micro séparation de phase obtenue avec ce copolymère très court ($N=50$) s'explique par l'augmentation drastique de l'incompatibilité entre les deux blocs permettant ainsi de contrebalancer l'augmentation de l'entropie due à la réduction de la longueur des chaînes. Dans ce chapitre, nous proposons d'essayer d'estimer la valeur du paramètre de Flory-Huggins caractérisant l'incompatibilité du MH-*b*-PS grâce à l'étude par rayons-X de la solution de MH-*b*-PS. L'étude en solution est une méthode classique de caractérisation de la valeur de l'incompatibilité des copolymères dans le cas de copolymères parfaitement dissous. L'approximation de la phase désordonnée (RPA) est l'approche théorique la plus commune pour étudier les mélanges de polymères ou de copolymères [Gen 79, Ned 08]. La RPA est un modèle qui considère que les chaînes de polymères se comportent presque comme des chaînes idéales à l'échelle du polymère. A partir de ce modèle, l'étude du copolymère en solution permet d'extrapoler la valeur du χ du copolymère solide grâce à l'effet du trou de corrélation [Bat 85]. Cependant, dans le cas du MH-*b*-PS l'obtention d'une parfaite dissolution du copolymère se révélera impossible.

Dans ce chapitre, nous verrons donc dans un premier temps, que l'étude par SAXS des solutions de MH-*b*-PS montre une dissolution incomplète du copolymère ne permettant pas l'utilisation du modèle du trou de corrélation. La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à l'étude de l'évolution de la structure interne des solutions de MH-*b*-PS lorsque la concentration augmente, et au mécanisme qui permet l'établissement à forte concentration d'une phase auto-organisée de grande qualité. Cette structuration de la solution de MH-*b*-PS ne permet pas l'utilisation directe de l'effet du trou de corrélation pour déterminer la valeur du χ [Ols 08]. Nous proposons dans la seconde partie qu'il serait peut-être possible de contourner ce problème en appliquant le modèle du trou de corrélation uniquement au voisinage de la phase auto-organisée. La valeur du χ du MH-*b*-PS ainsi obtenue sera présentée et discutée.

1. Etude des solutions de MH-*b*-PS par rayon-X dans le but d'estimer le paramètre d'incompatibilité χ du copolymère

1.1. Modèle du trou de corrélation

Le modèle de l'approximation de la phase désordonnée (RPA : Random Phase Approximation) établi par De Gennes [Gen 79] considère que la réponse du système de polymère à un potentiel externe est celle d'un système idéal (chaînes indépendantes) auquel est ajouté un terme correctif prenant en compte les interactions entre monomères. En augmentant la concentration du copolymère en solution, il serait possible de déterminer grâce à l'effet du trou de corrélation [Bat 85] la valeur du paramètre de Flory-Huggins χ en solution et de l'extrapoler au copolymère seul.

Selon Liebler [Lei 80, Lei 89], l'intensité diffusée par la phase désordonnée d'une solution de copolymère avant la transition de micro-séparation de phase (MST) est proportionnelle à la fonction de corrélation $S(q)$. Dans le cadre de la RPA, cette fonction est donnée par la relation :

$$S(q) = \frac{N}{F(q) - 2\chi\phi N} \quad (1)$$

avec N le degrés de polymérisation, ϕ la fraction volumique du copolymère.

et $F(q)$ l'énergie libre du système donnée par :

$$F(q) = \frac{g(R)}{g(R_1)g(R_2) - \frac{1}{4}[g(R) - g(R_1) - g(R_2)]^2} \quad (2)$$

avec $R = R_1^2 + R_2^2$, R_1 et R_2 étant respectivement les rayons de giration des chaînes 1 et 2 du copolymère.

et $g(x)$ la fonction de Debye :

$$g(x) = \frac{2(q^2 x^2 + \exp(-q^2 x^2) - 1)}{q^4 R^4} \quad (3)$$

La diffusion des rayons X par une solution de copolymères résulte des différences de densité électronique au sein de la solution entre les monomères A et B constituant les deux chaînes du copolymère.

La fonction de corrélation $S(q)$ traduit la fluctuation de densité électronique à l'intérieur de l'échantillon. Ces fluctuations sont dues à l'incompatibilité entre les chaînes qui engendre une non homogénéité de la solution de copolymères. En effet, les forces de répulsion entre les chaînes de nature différente provoquent la formation de domaines dont la densité électronique est différente.

Pour les grandes valeurs de q ($qR \gg 1$), $S(q) \rightarrow \frac{1}{q^2}$ donc $S(q)$ tend vers 0.

Cela signifie qu'à l'échelle du copolymère, la fluctuation de la densité électronique est celle de chaînes gaussiennes autrement dit, elles se comportent comme des chaînes idéales non-perturbées par la répulsion entre A et B.

Pour les faibles valeurs de q ($qR \ll 1$), $S(q) \rightarrow q^2$ donc $S(q)$ tend vers 0.

Dans ce cas aussi, la densité électronique est indépendante du paramètre d'incompatibilité χ puisque $S(q)$ tend vers 0 ie vers un système homogène.

Cependant d'après ces expressions de $S(q)$ aux limites, pour des valeurs intermédiaires on observe que $S(q)$ augmente lorsque q augmente en venant de la limite basse et que $S(q)$ diminue lorsque q diminue en venant de la limite haute (figure V.1.a). Ces deux comportements asymptotiques ($qR \gg 1$ et $qR \ll 1$), impliquent que la fonction de corrélation $S(q)$ possède un maximum dans le domaine intermédiaire pour $qR \approx 1$ (figure V.1.b).

C'est cet effet qui est nommé « effet du trou de corrélation ». Il traduit le fait que les forces de répulsion s'exerçant entre les monomères A et B, augmentent la probabilité de trouver un monomère A au voisinage d'un autre monomère A d'une chaîne différente, créant à l'échelle des chaînes du copolymère une variation de la densité électronique.

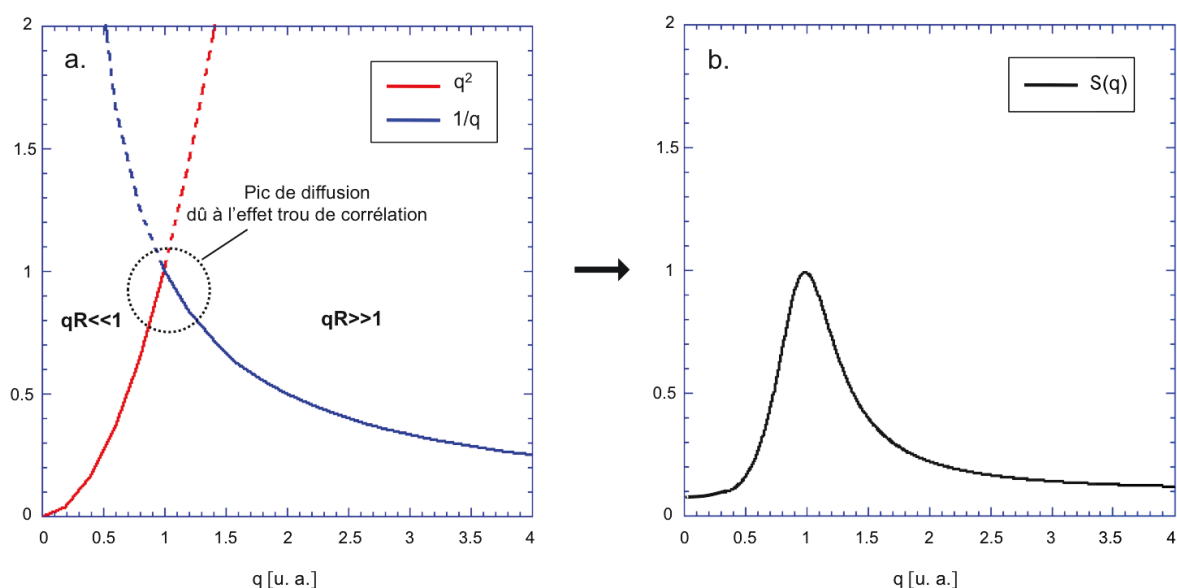


Figure V.1. (a) Tendance asymptotique de la fonction de corrélation $S(q)$.
(b) Représentation de $S(q)$.

Ce maximum n'est pas lié au phénomène de séparation de phase du copolymère puisque à grande distance ($qR \gg 1$), $S(q)$ est indépendante du facteur d'incompatibilité χ . Cependant, comme ce phénomène du trou de corrélation est dû à l'incompatibilité à courte distance entre les chaînes du copolymère, la forme du pic de diffusion est fortement liée au produit χN . Lorsque le produit χN augmente, le pic s'affine et son intensité augmente. L'existence de ce phénomène du trou de corrélation nous offre donc un outil pour déterminer la valeur du χ du copolymère en solution.

La position du maximum du pic de diffusion ne dépend pas quant à elle des interactions entre les monomères qui sont trop locales. Cette position dépend uniquement du rayon de giration de la chaîne.

1.2. Caractérisation des solutions de MH-*b*-PS par SAXS

1.2.1. Mesures SAXS réalisées sur les solutions de MH-*b*-PS

La dissolution des solutions de MH-*b*-PS a été réalisée dans un mélange Eau 20% / THF 80%. Cette proportion du mélange Eau/THF a été choisie car elle correspond aux conditions d'organisation du copolymère selon un réseau cylindrique. De plus, il s'agit des conditions permettant la meilleure dilution du copolymère [Ots 13]. Le copolymère a été dissout dans ce solvant de manière à obtenir les solutions de concentration massique : 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40% et 45%. La limite basse des concentrations est imposée par la limite de détection du dispositif expérimental et la limite haute des concentrations est imposée par les conditions expérimentales de réalisation des solutions. Les solutions ont été ensuite disposées dans des tubes de verres de 3 mm afin de réaliser les mesures SAXS. Les mesures ont été faites sous la ligne de lumière BM02 de l'ESRF à 16 keV soit une longueur d'onde de 0,077 nm.

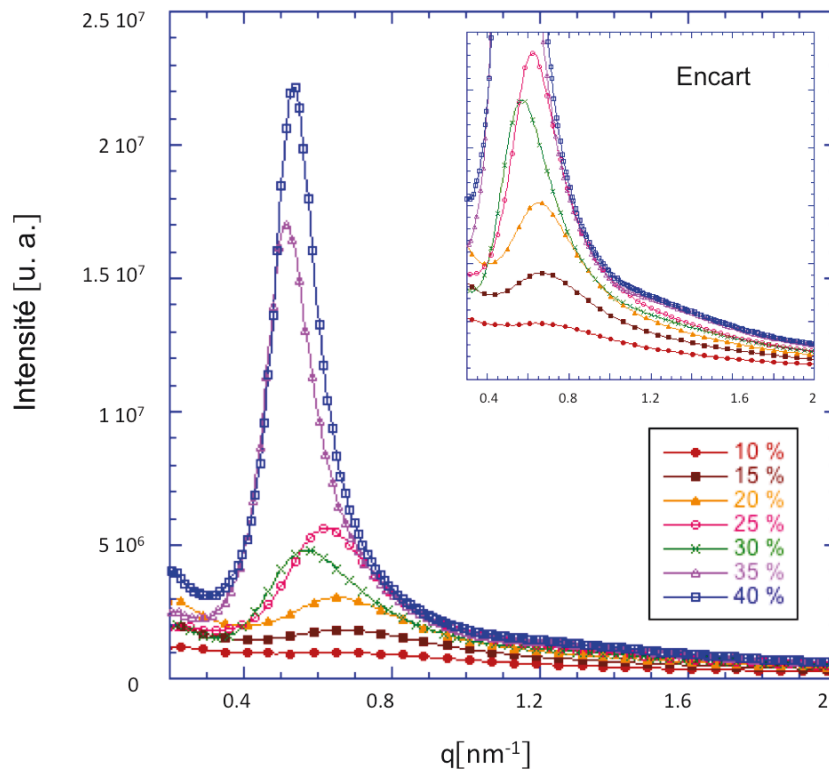


Figure V.2 : Spectres SAXS des solutions de MH-*b*-PS de concentration massique 10% à 40%.

L'encart est un zoom sur les pics de diffusion.

La figure V.2 présente les spectres SAXS obtenus pour les solutions allant de 10% à 40% de concentration massique en copolymère. La figure V.3 présente le spectre obtenu pour la solution de concentration massique 45%. Ces deux figures présentent deux profils de spectres très différents. La figure V.2 présente des spectres constitués d'un seul large pic plus ou moins intense suivant les concentrations. Ce profil correspond à celui d'une structure désordonnée, centrée avec plus ou moins de dispersion sur une grandeur caractéristique de la solution. Dans le cas d'un système parfaitement dissout, la grandeur en question pourrait correspondre à la distance moyenne entre les chaines diluées du copolymère. La figure V.3 présente un profil différent constitué de plusieurs pics très fins. La finesse des pics montre une très faible dispersion de la dimension caractéristique tandis que la présence de plusieurs pics montre que la solution de MH-*b*-PS diluée à 45% est une solution organisée. Le relevé des positions relatives des pics montre un ordre hexagonal de grande qualité puisqu'il est possible de relever les pics de diffusion jusqu'à l'ordre 7 sur la représentation logarithmique : 1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{12}$, $\sqrt{13}$.

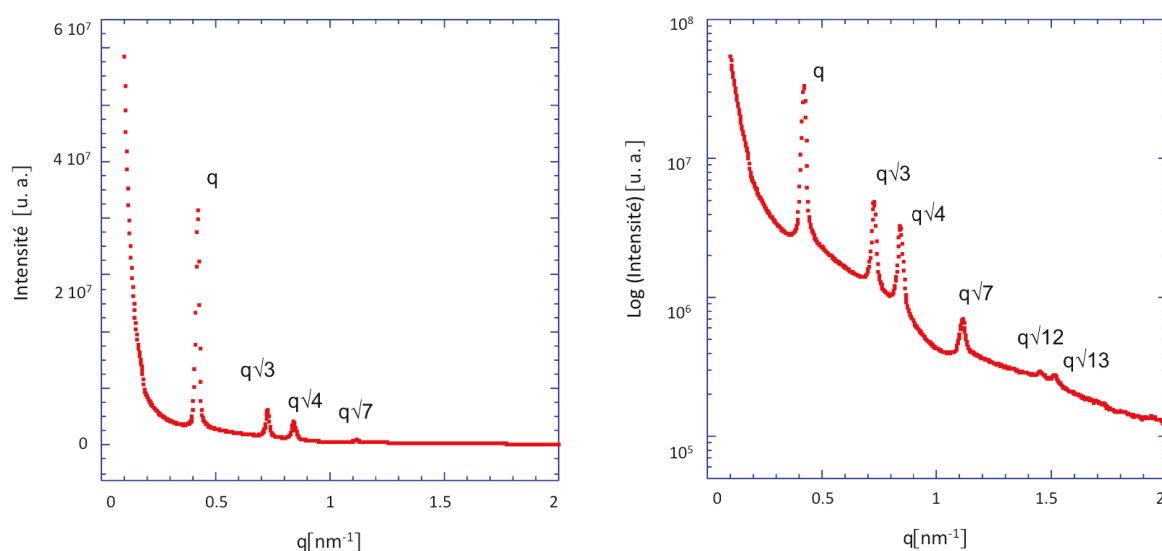


Figure V.3 : Spectre SAXS de la solution de MH-*b*-PS de concentration 45%.

(a) Echelle linéaire (b) Echelle logarithmique

1.2.2. Solution de MH-*b*-PS : une solution hétérogène

La figure V.4 représente l'évolution de l'intensité du pic de diffusion et l'évolution de sa position en fonction de la concentration du copolymère pour les solutions allant de 10% à 40% de concentration. La figure V.4.a montre que l'intensité du pic de diffusion augmente fortement avec la concentration, sauf dans le cas de solution à 30% de concentration où l'on observe une diminution de l'intensité du pic. La position du pic représentée par la figure V.4.b montre que le pic se déplace vers les faibles valeurs du vecteur d'onde q lorsque la concentration augmente.

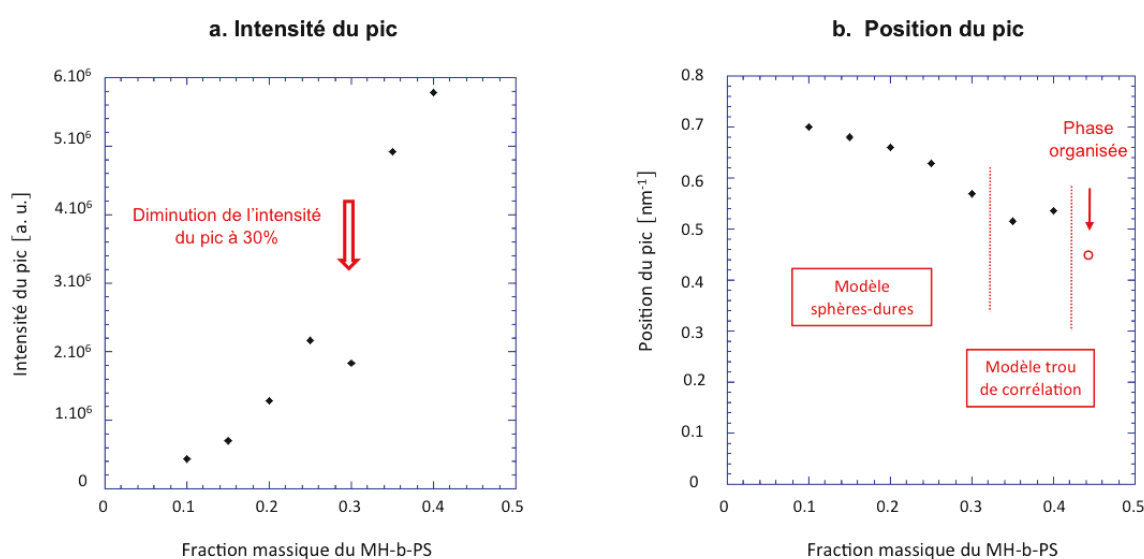


Figure V.4 : (a) Variation de l'intensité des pics en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.
(b) Variation de la position des pics en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.

Dans le cas d'une solution où le copolymère serait parfaitement dissout, nous pourrions supposer que le pic de diffusion observé de 10% à 40% correspond au pic du trou de corrélation observé dans les régimes désordonnés semi dilués [Bat 85]. Cependant, les spectres obtenus montrent que la position du pic évolue vers les faibles valeurs de q quand la concentration augmente alors que d'après le modèle du trou de corrélation, la position du pic demeure constante quand la concentration varie ; la position du pic est uniquement liée à la valeur du rayon de giration des chaînes (voir section 1.1). Pour autant, il est possible qu'une forte variation de la concentration puisse causer une diminution du rayon de giration des chaînes de polymères par encombrement stérique. Cependant, en diminuant le rayon de giration, la position du pic devrait évoluer vers les fortes valeurs de q car le vecteur d'onde est inversement proportionnel à la distance caractéristique d du système ($q=2\pi/d$).

Cette incohérence indique que l'hypothèse faite d'une solution parfaitement diluée n'est pas vérifiée. Par conséquent, il est fort probable que la solution soit composée d'agrégats. Dans ce cas, le pic de diffusion peut correspondre soit à la distance entre les agrégats (distance inter particulaire) soit à la taille des agrégats (distance intra particulaire). Dans le premier cas, lorsque la concentration augmente, le nombre de molécules devrait augmenter et par conséquent leur distance moyenne devrait diminuer, ce qui signifie que q devrait augmenter au moins jusqu'à l'étape d'organisation mais nous observons le contraire. En revanche, lorsque la concentration augmente on peut s'attendre à une augmentation de la taille des agrégats ce qui serait cohérent avec la diminution de la valeur de q . On peut donc conclure que nos solutions sont très probablement hétérogènes et que le pic de diffusion observé dans les spectres SAXS caractérise la taille des agrégats qui composent les solutions.

1.2.3. Conclusion

Les caractérisations par SAXS des solutions du copolymère MH-*b*-PS, réalisées dans le mélange de solvant Eau/THF, montre que ces solutions sont constituées d'agrégats. La dissolution non parfaite du copolymère en solution ne permet donc pas de satisfaire aux conditions d'application du modèle du trou de corrélation permettant de déterminer la valeur du paramètre d'incompatibilité.

Cependant, la réalisation de ces solutions a montré que le copolymère s'auto-organisait en solution pour former une phase du type cristal liquide de qualité à partir d'une concentration critique. Le MH-*b*-PS adopte donc un comportement de solution lyotropique. Ce comportement de solution lyotropique se rencontre particulièrement dans le domaine des surfactants, où les molécules s'auto-organisent en solution à partir d'une concentration critique [Lau 96], il n'est donc pas surprenant d'obtenir ce résultat avec le MH-*b*-PS puisque la forte incompatibilité au sein du copolymère repose en grande partie sur ses propriétés amphiphiles. Ce comportement a déjà été observé dans le domaine des copolymères à blocs avec en particulier les études menées par Hanley *et al.* [Han 00] et Lodge *et al.* [Lod 02] sur le polystyrène-*b*-polyisoprène. La phase organisée obtenue en solution est appelée phase cristalline liquide.

Par la suite, nous allons étudier l'évolution de la structure des solutions avec l'augmentation de concentration afin d'essayer de comprendre la configuration des chaînes de MH-*b*-PS et le mécanisme à l'origine de l'établissement de la phase cristalline liquide.

2. Etude de la structure des solutions de MH-*b*-PS

2.1. Modélisation de la structure des solutions

2.1.1. Modèle des sphères dures

L'analyse des spectres SAXS et l'évolution du pic de diffusion semblent fortement suggérer la présence d'une structuration du copolymère. Le copolymère est probablement organisé sous forme d'assemblages sphériques de structure cœur-coquille. Dans le but de vérifier cette hypothèse, une modélisation des spectres SAXS des solutions de 10% à 40% a été réalisée en utilisant un modèle de sphères dures [Hay 81]. Cette approche utilise d'une part le modèle de Ornstein-Zernick [Orn 18] pour décrire le facteur de structure et d'autre part le modèle des sphères dures de Percus-Yevick pour décrire le potentiel créé par les structures sphériques [Per 58].

De manière générale, l'intensité lumineuse totale diffusée par des particules est donnée par :

$$I(q) = \Delta\rho^2 \phi V_p S(q) P(q) \quad (4)$$

avec $\Delta\rho^2$ le facteur de contraste,

ϕ la fraction volumique des particules sphériques,

V_p le volume des particules sphériques,

$S(q)$ le facteur de structure,

$P(q)$ le facteur de forme des particules sphériques.

Dans un premier temps, nous allons déterminer le facteur de structure $S(q)$ de notre système, puis nous exprimerons le facteur de forme $P(q)$.

- Facteur de structure

Le facteur de structure inter-particulaire pour un liquide constitué de particules désordonnées est donné par la relation :

$$S(q) = 1 + NH(q) \quad (5)$$

avec $N = \frac{\phi}{V}$ la densité volumique des particules sphériques et $H(q)$ la transformée de Fourier de la fonction de corrélation totale $h(r)$.

En effet, l'équation de Ornstein-Zernick est une relation entre la fonction de corrélation directe $c(r)$ qui traduit les interactions directes entre paire de particules et la fonction de corrélation totale $h(r)$ qui prend en compte les interactions indirectes avec les autres particules.

$$h(\vec{r}) = c(\vec{r}) + N \int c(\vec{r} - \vec{r}') h(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (6)$$

avec r la distance entre les particules sphériques

Dans l'espace réciproque, cette équation s'écrit :

$$H(q) = C(q) + NC(q)H(q) \quad (6')$$

Pour résoudre cette équation à deux inconnues $H(q)$ et $C(q)$, il est nécessaire d'avoir une relation supplémentaire entre $h(r)$ et $c(r)$. Pour ce faire, nous utilisons l'approximation du modèle des sphères dures de Percus-Yevick pour exprimer $c(r)$ en fonction de $h(r)$:

$$c(r) = (1 + h(r)) \left[1 - \exp\left(-\frac{w(r)}{k_B T}\right) \right] \quad (7)$$

où $w(r)$ représente le potentiel d'interaction entre particules selon le modèle des sphères dures.

$$w(r) : \begin{cases} w(r) = 0 & \text{pour } r > D \\ w(r) = \infty & \text{pour } r < D \end{cases} \quad \text{avec } D, \text{ le diamètre des particules sphériques}$$

La solution de l'équation de Ornstein-Zernick (6) est :

$$\begin{cases} c(r) = 0 & \text{pour } r > D \\ c(r) = -\lambda_1 - 6\phi\lambda_2 \frac{r}{D} - \frac{\phi}{2}\lambda_1 \frac{r^3}{D^3} & \text{pour } r < D \end{cases} \quad (8)$$

avec $\lambda_1 = \frac{(1+2\phi)^2}{(1-\phi)^4}$ et $\lambda_2 = \frac{(1+\phi/2)^2}{(1-\phi)^4}$ où ϕ , la fraction volumique des particules.

Par conséquent, dans l'espace réciproque la fonction $NC(r)$ devient :

$$NC(q) = -24\phi \left\{ \lambda_1 \left[\frac{\sin(qD) - (qD)\cos(qD)}{(qD)^3} \right] - 6\phi\lambda_2 \left[\frac{(qD)^2 \cos(qD) - 2(qD)\sin(qD) - 2\cos(qD) + 2}{(qD)^4} \right] - \phi \frac{\lambda_1}{2} \left[\frac{(qD)^4 \cos(qD) - 4(qD)^3 \sin(qD) - 12(qD)^2 \cos(qD) + 24\cos(qD) - 24}{(qD)^6} \right] \right\}$$

or avec (2) et (3'), on obtient : $S(q) = \frac{1}{1 - NC(q)}$ (7)

- Facteur de forme

Le facteur de forme $P(q)$ pour un système de particules sphériques est donné par la relation [Gui 55] :

$$P(q) = \left[\frac{3}{(qR_c)^3} (\sin(qR_c) - (qR_c)\cos(qR_c)) \right]^2 \quad (8)$$

avec R_c le rayon du cœur.

A partir du produit $S(q)P(q)$, il est possible en modélisant l'intensité des spectres obtenus de déduire les paramètres : R_c , D et ϕ qui caractérisent la structure et le nombre des agrégats.

Les paramètres V_p et N seront déduits des relations suivantes :

$$V_p = \frac{4\pi R^3}{3} \quad (9) \quad \text{et} \quad N = \frac{6\phi}{\pi D^3} \quad (10)$$

2.1.2. Application du modèle des sphères dures aux solutions de MH-*b*-PS

La figure V.5 présente les résultats de la modélisation des spectres SAXS des solutions de MH-*b*-PS réalisée avec le modèle des sphères dures exposé précédemment.

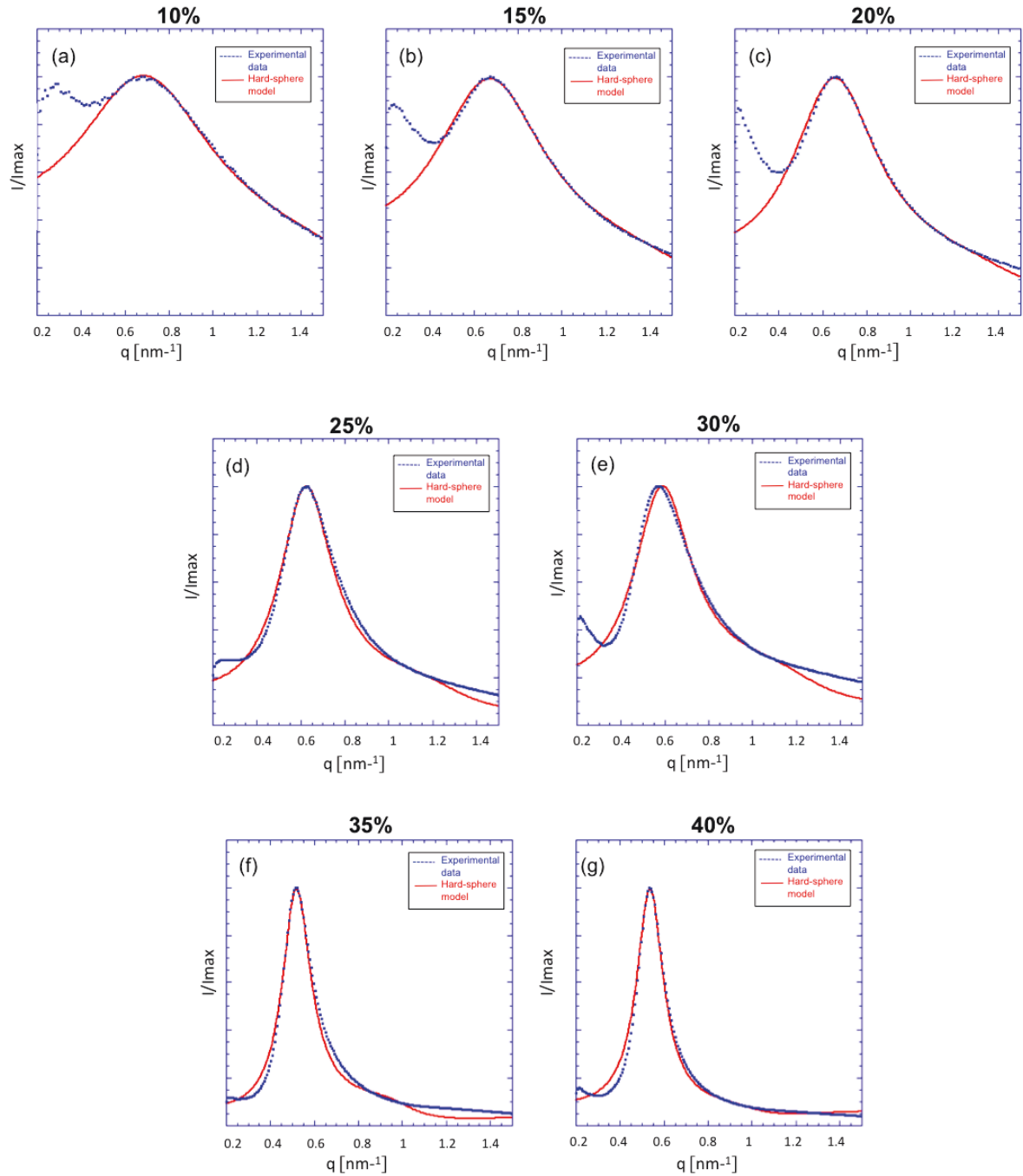


Figure V.5 : Fit des mesures SAXS avec le modèle des sphères dures pour les concentrations massiques :

(a) 10% (b) 15% (c) 20% (d) 25% (e) 30% (f) 35% (g) 40%.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de la structure cœur-coquille extraites de cette modélisation sont données par le tableau V.1.

Tableau V.1. Valeurs des paramètres des structures sphériques du type coeur-coquille en solution obtenues à partir du modèle des sphères-dures.

	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
$R_{\text{coeur}} \text{ (nm)}$	1.75	1.95	2.2	2.5	2.5	3.4	3.8
$R \text{ (nm)}$	3.8	4.05	4.35	4.95	5.1	6.25	6.1
ϕ	0.12	0.16	0.21	0.30	0.27	0.39	0.41
$V_p \text{ (nm}^3\text{)}$	229.8	278.3	344.8	492.8	555.6	1022.6	950.8
$N(\text{part}/\mu\text{m}^3)$	522000	575000	609000	608700	485000	381000	431000

La figure V.5 montre un bon accord entre les données expérimentales et les courbes de modélisation réalisées à partir du modèle des sphères dures. Les paramètres physiques extraits de cette modélisation, comme le rayon du cœur des particules R_c , le rayon des particules R , la fraction volumique Φ , le volume et la densité des particules V_p et N sont cohérents avec les mesures expérimentales puisque le rayon des particules modélisés augmente de 3,8 nm à 6,1 nm avec l'augmentation de la concentration et la fraction volumique suit l'évolution de la concentration en MH-*b*-PS (voir Tableau V.1). Ces résultats montrent que les solutions de copolymères sont constituées de nanostructures de tailles définies. A partir de l'analyse des paramètres figurant dans la Tableau V.1, il est possible de décrire l'évolution de la structure interne de la solution lorsque la concentration du copolymère augmente.

2.1.3. Evolution de la structure de la solution avec la concentration

Dans cette partie, nous proposons de décrire l'évolution de la structure de la solution lorsque la concentration du copolymère augmente à partir des résultats obtenus grâce à la modélisation réalisée avec le modèle sphère-dure.

La description des solutions de concentration 10% à 25% par le modèle des sphères dures nous indique que les solutions sont composées de structures sphériques désordonnées. La figure V.6.a montre que la taille de ces structures tirée de ce modèle augmente avec la concentration. Parallèlement, la figure V.6.b nous montre que la densité des structures sphériques augmente aussi à l'exception toutefois de la transition de 20% à 25%. Pour cette transition, nous pouvons

supposer que l'augmentation brutale du volume des particules (+40% contre +20% pour les variations de concentration de 10% à 15% et 15% à 20%) est contrebalancée par la stabilisation de la densité ($609000 \text{ part}/\mu\text{m}^3$ à 20% et $608700 \text{ part}/\mu\text{m}^3$ à 25%). Dans cet intervalle de concentration, l'ajout de copolymère dans la solution est donc utilisé en priorité pour augmenter le volume des structures sphériques préexistantes et non pour en créer de nouvelles.

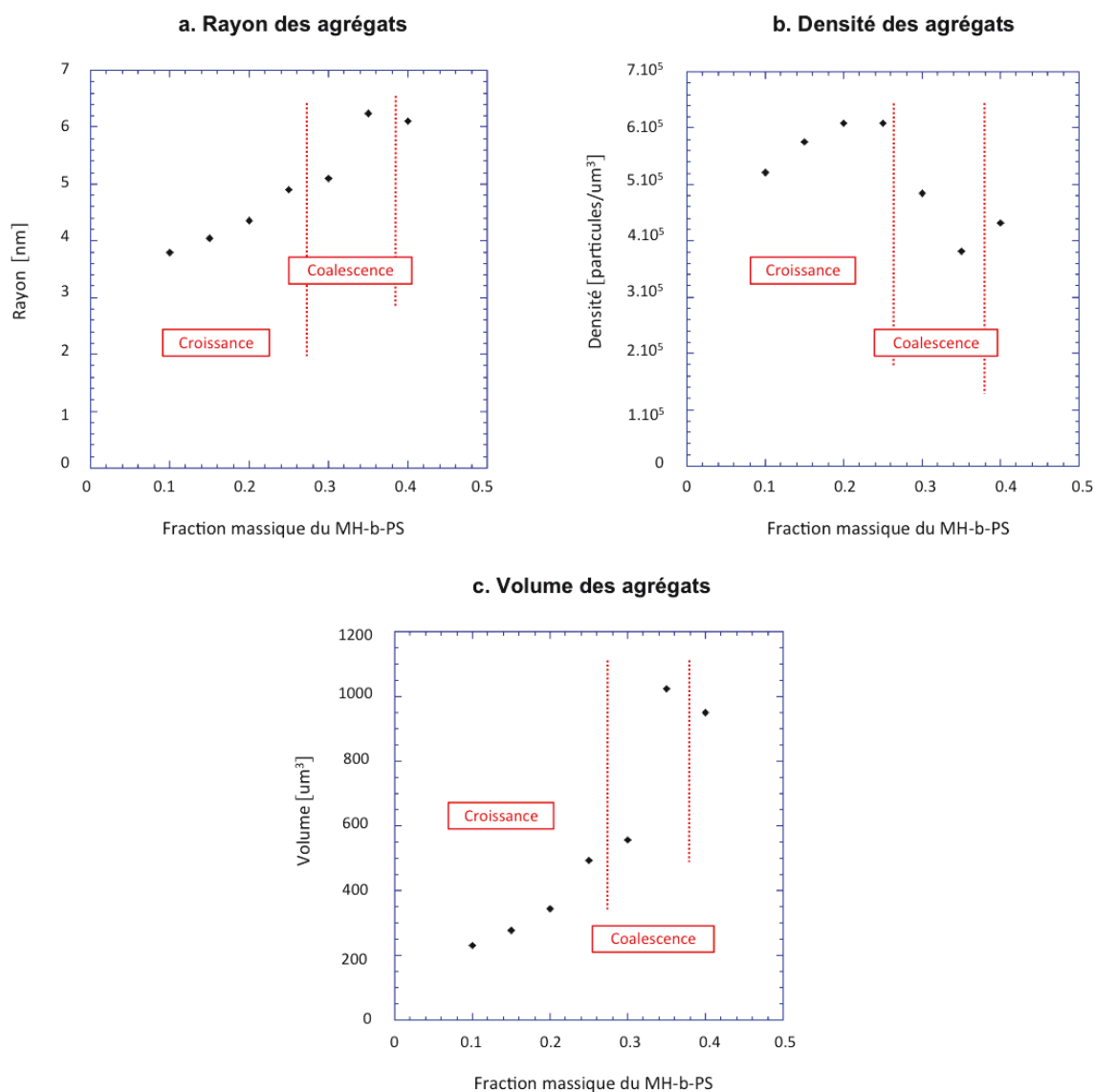


Figure V.6 (a) Variation du rayon des sphères en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.
 (b) Variation de la densité des sphères en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.
 (c) Variation du volume des sphères en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.

Pour les solutions allant de 25% à 40% en concentration, mise à part la solution à 30% que nous traiterons plus tard, la figure V.6.c montre une très forte variation du volume des particules (corrélée à la variation du rayon, figure V.6.a). Ainsi, le volume des sphères varie de $492,8 \text{ nm}^3$ à $1022,6 \text{ nm}^3$ et se stabilise à $950,8 \text{ nm}^3$ pour la solution à 40%. Simultanément, la densité des sphères diminue brutalement (figure V.6.b), passant de 608700 part/um^3 à 381000 part/um^3 . On observe donc qu'entre la solution à 25% et la solution à 35%, le volume des sphères a doublé ($\times 2,07$) tandis que la densité est pratiquement divisée par 2 ($\times 0,6$). Ce résultat suggère que la transition entre la solution à 25% et la solution à 35% est le résultat d'une coalescence des structures sphériques une fois qu'elles ont atteint une taille critique d'environ 500 nm^3 . Enfin, lors de la transition de 35% à 40%, on observe une stabilisation de la taille des sphères tandis que leur densité se remet à augmenter (figure V.6.b), ce qui cohérent avec l'augmentation de la concentration.

En résumé, l'analyse des données, montre que l'augmentation de la concentration du copolymère dans la solution conduit tout d'abord à la croissance de structures sphériques puis à leur coalescence.

Ce phénomène de coalescence est particulièrement bien illustré par l'étude de la solution intermédiaire de concentration 30% que nous analysons à part. En effet, la figure V.4.a montre que l'intensité du pic de diffusion diminue par rapport à celle du pic de la solution de concentration 25%, ce qui n'est pas cohérent avec une augmentation constante de la concentration. Si nous utilisons le même modèle des sphères dures que pour les autres solutions, on obtient la courbe de la figure V.5.e, qui présente un faible accord entre théorie et données expérimentales. En effet, on constate qu'il n'est pas possible de superposer les deux courbes. La courbe expérimentale semble être légèrement déformée et penchée vers les faibles valeurs de q . De plus, la fraction volumique extraite de ce modèle (voir tableau V.1) diminue de 0.3 à 0.27 lors du passage de la solution de 25% à 30%, ce qui est totalement contradictoire avec l'augmentation de la concentration.

Pour lever ces incohérences, nous avons affiné la démarche de modélisation des données pour la solution à 30% en considérant que la solution est constituée de deux populations de structures sphériques de tailles différentes. Le résultat de cette nouvelle modélisation est représenté par la figure V.7.

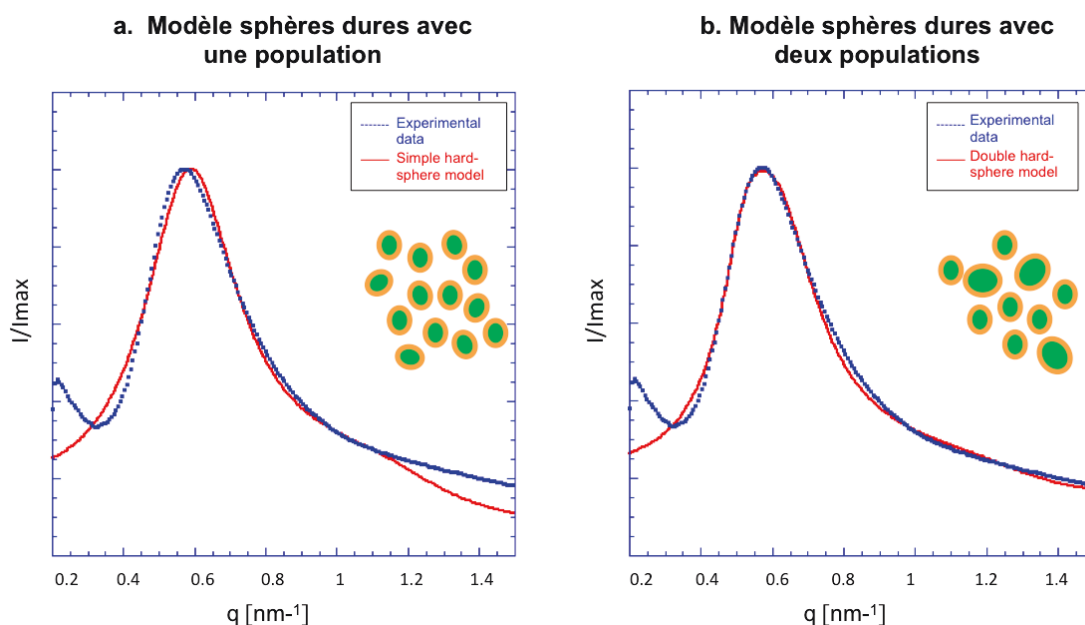


Figure V.7 (a) Modélisation de la solution à 30% avec une seule population d'agrégats.
(b) Modélisation avec deux populations d'agrégats.

Cette modélisation concluante est obtenue en faisant la somme de deux courbes, chacune représentant une solution constituée de structures sphériques de taille différente. La première courbe représente la diffusion d'une solution constituée de sphères de rayon $R = 4,95$ nm et la seconde de sphères de rayon $R = 6,10$ nm. La combinaison de ces deux spectres, selon une proportion spécifique, permet une meilleure description du spectre de la solution de concentration 30% (figure V.7.b). Ces deux tailles de structures sphériques ont été fixées de manière à obtenir la modélisation la plus proche des données expérimentales. Cependant, on se rend compte que les dimensions de ces sphères ont une relation particulière. En effet, la coalescence de deux sphères de rayon 4,95 nm et donc de volume 492 nm^3 est une sphère de volume $2 \times 492 \text{ nm}^3 = 984 \text{ nm}^3$. Le rayon d'une telle sphère, dans le cadre de l'approximation des sphères dures, est alors de 6,17 nm. Cette valeur de 6,17 nm est très proche de la valeur de 6,10 nm utilisée dans notre modèle, ce qui conforte l'hypothèse que la solution à 30% est un mélange de structures sphériques simples (solution à 25%) et de structures sphériques doubles (solution à 35% et 40%), en proportion de 70% et de 30% respectivement. La solution avec 30% de concentration en copolymère est donc le siège d'une coalescence des structures sphériques qui aboutit par augmentation de la concentration aux solutions à 35% et 40%. Ce phénomène de coalescence des sphères explique l'augmentation brutale de la taille des structures sphériques ainsi que la chute de l'intensité du pic de diffusion total observée en figure V.4.a puisque la solution est constituée d'un mélange de structures sphériques de taille très différentes.

Il est important de noter que ces mesures ont été réalisées à deux reprises sur des solutions différentes, lors de deux campagnes distinctes au synchrotron au cours desquelles ce comportement particulier autour de la concentration à 30% a été observé. Ce résultat est donc reproductible et n'est pas le résultat d'un artefact.

2.1.4. Conclusion

L'analyse des résultats expérimentaux et leur modélisation nous ont conduit à proposer un mécanisme d'auto-organisation du copolymère en solution comportant plusieurs étapes. Tout d'abord la croissance de structures sphériques du type cœur-coquille et de taille définies se produit. Il s'ensuit la coalescence de ces structures à partir d'une concentration critique du copolymère suivi de leur évolution vers une structure cylindrique conduisant, à partir d'une seconde concentration critique, à l'établissement d'une organisation hexagonale à longue distance de grande qualité. En mettant à jour ce mécanisme, nous montrons que le mécanisme d'auto-organisation en solution du MH-*b*-PS est celui d'une solution lyotropique. Il semble donc que ce copolymère caractérisé par une forte incompatibilité entre les deux chaînes ne présente pas en solution, le mécanisme d'auto-organisation par nucléation-croissance attendu dans le cas des copolymères dit « coil –coil » (voir chapitre I).

Cette étude nous a permis de mieux comprendre la nature de ce copolymère puisque l'obtention d'une phase organisée en solution par un mécanisme de solution lyotropique, nous montre que ce copolymère présente un comportement proche de celui d'un cristal liquide. Rétrospectivement, ce résultat était attendu car le choix de la synthèse du MH-*b*-PS repose sur la volonté d'augmenter fortement l'incompatibilité des deux blocs en jouant sur la nature des blocs et sur leurs structures. En faisant cela, nous nous sommes naturellement orientés vers une structure du type cristal liquide puisque le MH-*b*-PS est constitué de l'assemblage d'un bloc rigide hydrophile et d'un bloc flexible hydrophobe.

2.2. Morphologie des structures sphériques de MH-*b*-PS en solution

2.2.1. Morphologie « hockey-puck » des structures rod-coil

Nous avons montré dans la partie précédente grâce à un modèle de sphères-dures que le MH-*b*-PS s'organisait sous forme de structures sphériques du type cœur-coquille dans une solution Eau/THF mais l'organisation interne des chaînes n'a pas été déterminée.

Dans le cas des systèmes « coil-coil », le principe d'organisation du copolymère est régi par la compétition entre l'incompatibilité des deux copolymères qui voudrait minimiser l'interface de contact et l'effet du confinement des chaînes qui tendrait vers une organisation radiale des chaînes et donc une courbure de l'interface [Sem 87, Bat 90]. En effet, le volume disponible pour les chaînes augmente avec la courbure de l'interface ; le volume disponible est une fonction de r^3 dans le cas d'une organisation sphérique, une fonction de r^2 pour une organisation cylindrique et une fonction de r dans le cas d'une organisation lamellaire (figure V.8). L'augmentation de l'incompatibilité χ aura donc pour effet de conduire à une interface plane car elle permettra de vaincre l'énergie de confinement. Dans le cas d'un copolymère donné, i.e. à χ constant, on note l'effet de la fraction volumique f_v du copolymère qui traduit la compétition entre les énergies de confinement de chaque bloc du copolymère, ainsi un bloc de fraction volumique plus faible se trouvera du côté concave de la courbure.

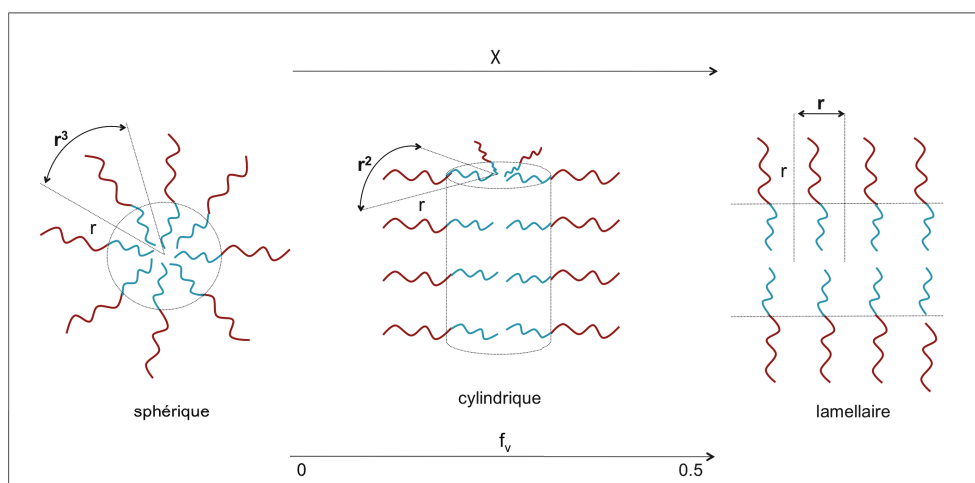


Figure V.8. Représentation schématique de l'organisation des chaînes d'un copolymère « coil-coil ».

Cependant, dans le cas des copolymères à structure « rod-coil », une organisation parallèle des blocs « rod » est plus favorable énergétiquement que l'organisation radiale à cause de leur structure linéaire et non en pelote. C'est pourquoi D. R. M. Williams and G. H. Frederickson [Wil 91] propose un modèle d'organisation des copolymères du type « hockey puck » pour les copolymères de structure « rod-coil » (figure V.9).

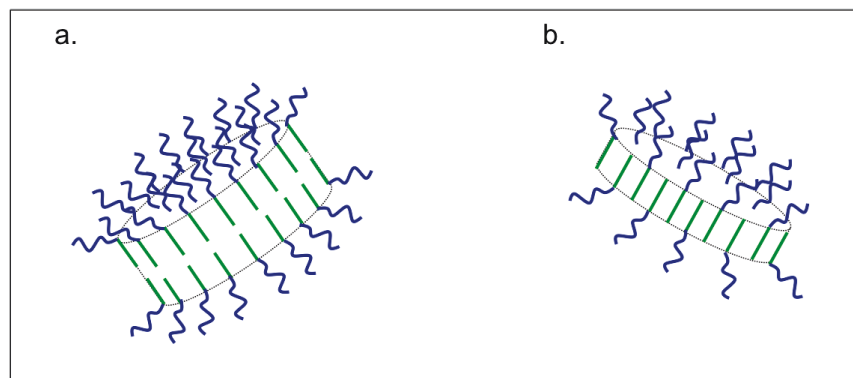


Figure V.9. Représentation schématique de l'organisation interne de copolymères du type « rod-coil » (a) bicouche (b) monocouche.

Il s'agit de morceaux de lamelles découpés en cylindres. Cette configuration a l'avantage de permettre une organisation parallèle des blocs rigides tout en offrant aux blocs souples un volume plus important que dans la configuration lamellaire afin de permettre aux chaînes de s'étirer. La figure V.9 montre deux configurations possibles des chaînes « rod-coil », une configuration bicouche et une configuration monocouche. La figure V.10, présente les différentes configurations adoptées par les chaînes rod-coil en solution, en fonction de l'incompatibilité entre les blocs selon l'étude théorique réalisée par D. R. M. Williams and G. H. Frederickson [Wil 91].

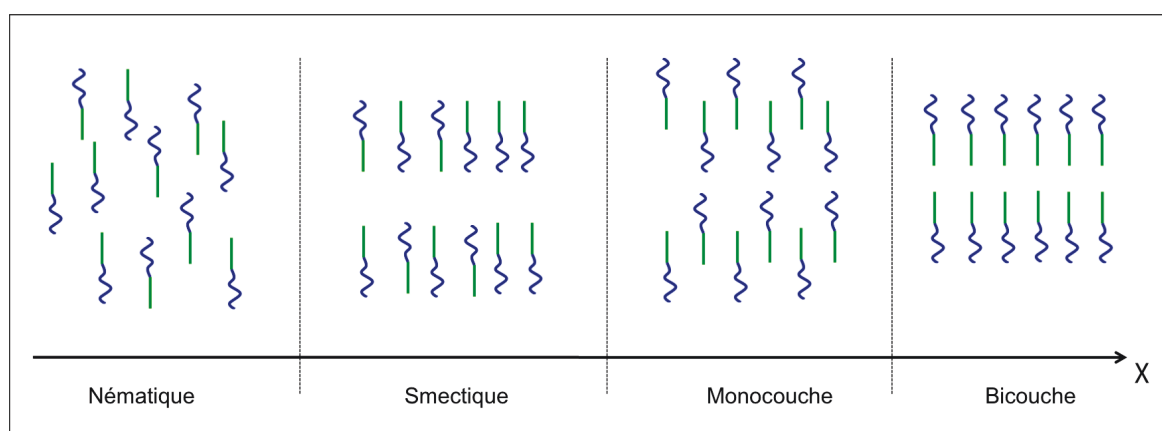


Figure V.10. Représentation schématique des différentes phases d'un copolymère rod-coil selon [Wil 91] en fonction de l'incompatibilité χ .

Lorsque χ augmente, on observe une première transition d'un ordre nématique vers un ordre smectique. Progressivement les chaînes souples sont éjectés afin de former une monocouche entièrement constituée de blocs rigides. Puis pour χ suffisamment grand, les chaînes souples présentes entre deux monocouches de blocs rigides se réorganisent afin de permettre le rapprochement des deux monocouches et la formation de la bicouche de blocs rigides. L'organisation en bicouche est obtenue à forte valeur de χ car elle permet d'optimiser la séparation entre les deux blocs.

2.2.2. Morphologie des structures sphériques en solution et origine de la coalescence

Le tableau V.2 résume les résultats obtenus à partir du modèle des sphères-dures, concernant les dimensions caractéristiques des structures de MH-*b*-PS formées en solution Eau/THF. La solution à 30% étant un mélange de deux populations.

Tableau V.2. Tailles caractéristiques des agrégats obtenus avec le modèle des sphères-dures.

	10%	15%	20%	25%	30%	35%	40%
Rayon cœur (nm)	1.75	1.95	2.2	2.5	2.5 + 3.8	3.4	3.8
Largeur couronne (nm)	2.05	2.1	2.15	2.45	2.45 + 2.3	2.85	2.3
Rayon total (nm)	3.8	4.05	4.35	4.95	4.95 + 6.1	6.25	6.1
Volume (nm³)	229	278	344	492	492 + 950	1022	950

La figure V.11 présente la structure des agrégats de MH-*b*-PS en fonction des tailles obtenues par le modèle des sphères-dures (tableau V.2) dans le cas où les chaînes adopteraient une configuration radiale. A quelques dixièmes de nanomètre près, le tableau V.2 présente deux types de structure, une structure avant la coalescence (figure V.11.a) et une structure après la coalescence (figure V.11.b) dont le volume est le double du premier.

Compte tenu des dimensions obtenues avec le modèle des sphères-dures, une configuration radiale des structures sphériques nous amène à conclure que la chaîne de MH aurait une longueur de 2.5 nm maximum. Dans ces conditions, cette configuration aboutirait à une structure après coalescence du type micellaire avec des micelles ayant un rayon de 6 nm. Or, Otsuka et al. [Ots 13] ont réalisé l'organisation micellaire du MH-*b*-PS(4500) et obtiennent des micelles ayant des

rayons allant de 30 nm à 80 nm suivant la méthode de préparation mise en oeuvre. L'obtention d'une organisation micellaire en dessous de 30 nm n'est donc pas crédible.

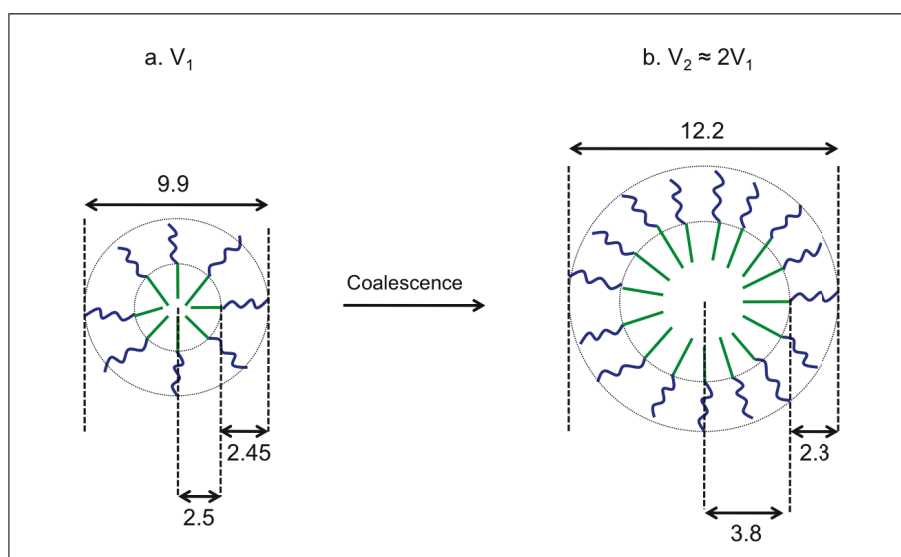


Figure V.11. Représentation schématique des structures sphériques de MH-*b*-PS composant les solutions en configuration radiale. (a) Structures sphériques composant la solution à 25% (en nm). (b) Structures sphériques composant la solution à 40% (en nm).

En revanche, si on considère une configuration du type « hockey puck » monocouche pour les structure de MH-*b*-PS avant coalescence (figure V.12.a), cela signifie que le rayon du cœur R_c correspond à la moitié de la chaîne de MH, on obtient alors une chaîne de MH de longueur $2 \times 1,95 \text{ nm} = 3,9 \text{ nm}$ et une chaîne de PS de longueur 2,45 nm pour la solution de concentration massique 15%. Afin de conserver des longueurs de chaînes cohérentes avec les résultats précédents, nous proposons que les structures après coalescence, solution à 40%, soient alors modélisées par une configuration « hockey puck » bicouches (figure V.12.c). Cette configuration permet d'expliquer l'augmentation de rayon du cœur qui passe de 1,95 nm à 3,8 nm après la coalescence alors que la couronne elle ne varie pratiquement pas de taille sans avoir recourt à une configuration micellaire. On obtient alors une longueur de chaîne du MH de 3,8 nm et du PS de 2,3 nm ce qui est cohérent avec les longueurs de chaînes obtenues avec la configuration monocouche. Pour la solution intermédiaire de concentration massique 25%, présentant un rayon du cœur de 2,5 nm, nous proposons que les chaînes soient en configuration monocouche puisqu'on est avant la coalescence mais avec des chaînes qui commencent à s'écarter pour entamer la transition bicouches ce qui expliquerait un rayon du cœur plus élevé (figure V.12.b).

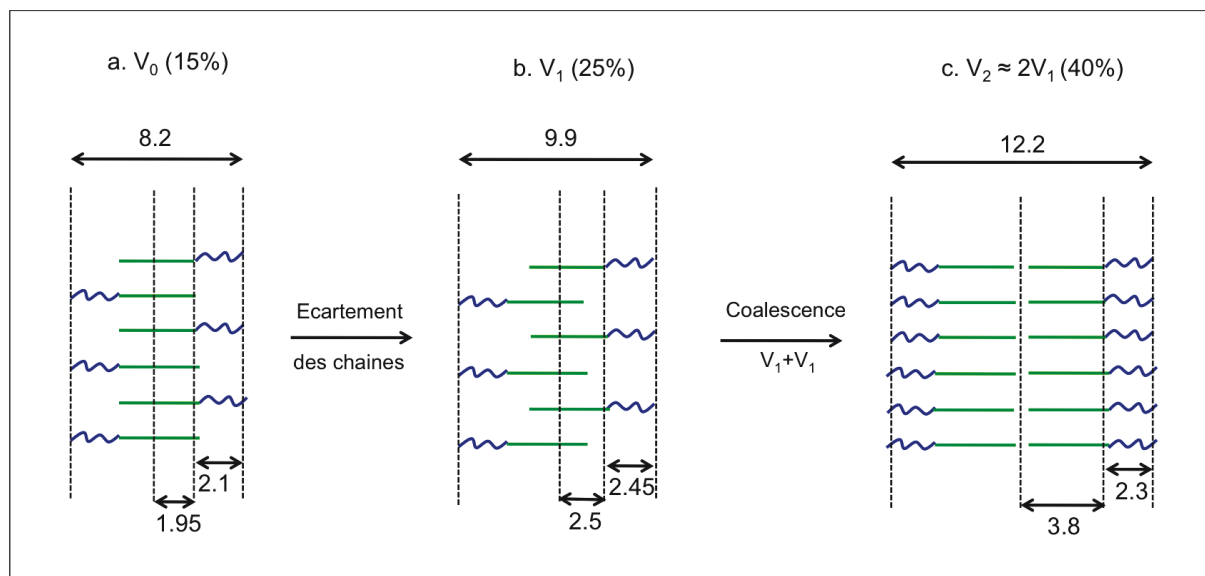


Figure V.12. Représentation schématique des structures sphériques de MH-*b*-PS en configuration « hockey puck ». (a) Organisation du MH-*b*-PS composant la solution à 15%, (b) Organisation du MH-*b*-PS composant la solution à 25% et (c) Organisation du MH-*b*-PS composant la solution à 40% (en nm).

Pour conclure, nous avons vu dans la partie précédente 2.1.1. figure V.10, que le passage d'une configuration monocouche à une configuration bicouche était due à l'augmentation de la valeur de l'incompatibilité du copolymère. Or l'incompatibilité d'un copolymère en solution est croissante avec sa concentration. Par conséquent, nous complétons ce modèle de structure « hockey puck » en proposant que le phénomène de coalescence établi dans la partie 2.1.3 au niveau de la solution à 30% soit en fait, le résultat d'une réorganisation des chaînes provoquée par l'augmentation de l'incompatibilité du copolymère avec la concentration. A partir d'une concentration critique, le système atteint une valeur d'incompatibilité suffisante pour entraîner la transformation des structures « hockey puck » monocouches en structures « hockey puck » bicouches par fusion de deux structures « hockey puck » monocouches.

2.2.3. Mise en place de l'organisation cylindrique à longue distance

Il reste maintenant à comprendre comment l'organisation cylindrique hexagonale obtenue dans la solution du type cristal liquide à 45% se met en place à partir de structures « hockey puck » bicouches.

Un assemblage évitant des structures « hockey puck » bicouches aboutirait à une structure lamellaire de la phase organisée du copolymère (figure V.13.a). Or, il ne faut pas oublier que la

structure du type « hockey puck » doit sa stabilité au fait qu'elle offre au bloc « coil » du copolymère un volume d'étirement intermédiaire entre une organisation cylindrique et une organisation lamellaire. Et c'est la petite taille de ces « morceaux cylindriques de lamelles » qui permet aux chaînes de se coucher sur tout le pourtour de la couche de rod (figure V.9) et d'offrir un volume suffisant aux chaînes « coil » situées au centre de la couche. Donc, plus l'assemblage des structures « hockey puck » augmentera, plus le volume disponible pour les chaînes coil au centre de la structure diminuera et moins l'organisation lamellaire sera stable. Par conséquent, c'est la concurrence entre l'énergie d'interaction entre les « rod », régie par le paramètre de Maier-saupe μ [Wil 92, Sin 00] et l'énergie d'encombrement des chaînes « coil », proportionnelle au volume des chaînes qui déterminera la morphologie de la phase organisée. Ainsi une interaction suffisamment forte entre les rod devrait permettre de stabiliser une phase lamellaire (figure V.13.a) alors qu'une énergie d'encombrement trop importante des chaînes coil devrait conduire à une organisation cylindrique (figure V.13.b) afin de dégager du volume pour le bloc coil.

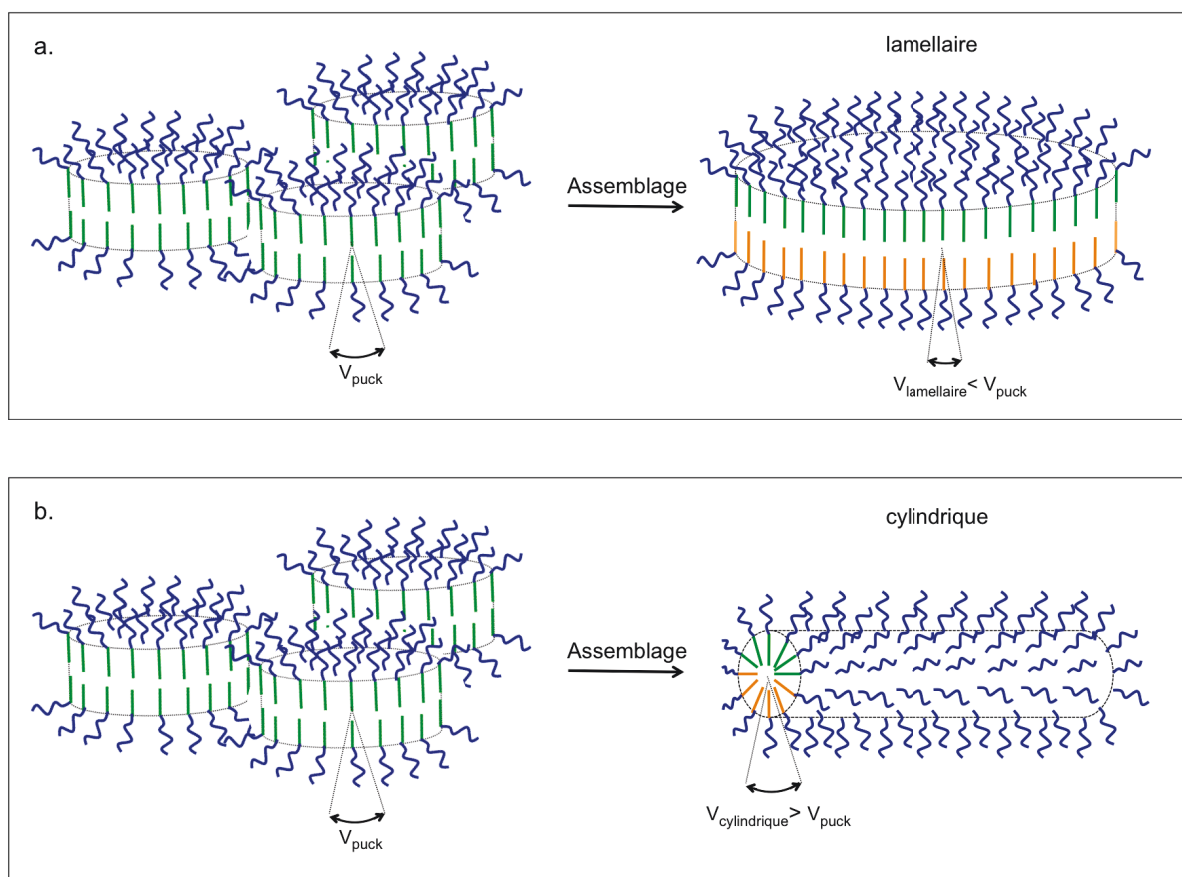


Figure V.13. (a) Assemblage lamellaire des structures « hockey puck ».

(b) Assemblage cylindrique des structures « hockey puck ».

L'organisation cylindrique hexagonale de la phase cristal liquide à 45% est donc le résultat de l'assemblage des structures « hockey puck » et de la réorganisation radiale des chaînes de MH selon le plan perpendiculaire à l'axe longitudinal du cylindre afin d'augmenter le volume disponible pour les chaînes de PS tout en conservant les chaînes de MH parallèles les unes aux autres selon le plan radial. Nous devrions donc obtenir dans le cas du copolymère MH-PS(4500) des cylindres dont les dimensions caractéristiques sont très proches de celle des structures avant organisation, ce qui est le cas puisque la demi-période de la phase organisée est de 7 nm.

2.2.4. Conclusion

Nous avons montré par l'étude du spectre SAXS des solutions de MH-*b*-PS, que la mise en place de l'organisation cylindrique hexagonale en solution du copolymère MH-*b*-PS(4500) à forte concentration résulte de l'existence en solution de structures sphériques de MH-*b*-PS présentant initialement, à faible concentration une configuration « hockey puck » monocouche. Ensuite, avec l'augmentation de la concentration, l'augmentation de l'incompatibilité entraîne la formation de structures du type « hockey puck » bicouches par coalescence des structures « hockey puck » monocouches. Puis pour finir, l'augmentation de la concentration conduit à l'assemblage des structures « hockey puck » bicouches selon une morphologie qui dépend non pas de la fraction volumique du copolymère comme dans le cas d'un copolymère « coil-coil » mais de la comparaison entre l'énergie d'interaction entre « rod » et l'énergie d'encombrement du « coil ».

En effet, l'étude de la fraction volumique du copolymère sous entend la comparaison entre les énergies d'encombrement des deux blocs coils composant le copolymère. Ainsi, plus les « coil » auront du volume disponible, plus elle sera minimisée. La morphologie finale de la phase résulte alors de l'équilibre entre ces deux énergies qui se traduit par une fraction volumique entre les deux blocs plus ou moins équilibrée. Or, dans le cas d'un copolymère de structure « rod-coil » l'énergie d'interaction entre les « rod », régie par le paramètre de maier-saupe, a l'effet inverse puisqu'elle a tendance à minimiser le volume afin de conserver l'alignement des « rod ». Par conséquent, pour une structure « rod-coil », c'est l'énergie d'alignement des blocs « rod » qui doit être comparée à l'énergie d'encombrement des « coil ». Dans cette situation, la fraction volumique d'un bloc par rapport à l'autre n'a plus le même impact direct sur la morphologie de la phase organisée que celui qu'elle a dans le cas d'un copolymère de structure « coil-coil ».

3. Cas des solutions de MH-*b*-PS fortement concentrées

3.1. Application du modèle du trou de corrélation dans le cas des solutions fortement concentrées

3.1.1. Changement de régime

L'utilisation de la RPA afin de déduire la valeur du paramètre χ grâce à l'effet du trou de corrélation nécessite un système miscible. Or, nous avons montré précédemment que dans le cas de la solution de MH-*b*-PS, le copolymère a tendance à s'organiser sous forme de structure sphériques dont la taille varie avec la concentration du copolymère. Dans ce cas, il n'est pas possible d'appliquer le modèle du trou de corrélation à ces solutions.

Cependant, nous pensons qu'il pourrait être possible d'exploiter l'effet du trou de corrélation pour les solutions de MH-*b*-PS, à condition de l'appliquer dans le cas des solutions les plus concentrées, au seuil de la phase organisée (45%). L'étape d'assemblage des structures sphériques « hockey-puck » qui se produit à haute concentration (35%, 40%) change la nature de la solution, ce qui est illustré par une diminution de la qualité des fits réalisés avec le modèle des sphères dures pour ces fortes concentrations. En effet, à ces concentrations, les chaînes de copolymères des différentes structures sphériques pourraient être suffisamment proches les unes des autres pour interagir entre elles de manière à ce qu'il soit possible de considérer que ces interactions entre chaînes puissent dominer les interactions maintenant la stabilité des structures sphériques « hockey puck ». Dans ces conditions, le pic de diffusion observé à partir de la solution de concentration 35% ne correspondrait plus au pic de diffusion des structures sphériques mais au pic du trou de corrélation du fait de la proximité de la phase organisée.

Nous avons vu précédemment qu'en régime dit du « trou de corrélation », la position du pic de diffusion dépend uniquement des paramètres géométriques des chaînes du copolymère, par conséquent pour un même copolymère la position du pic ne doit pas changer quelque soit sa concentration (s'il on néglige les effets d'encombrement stérique). Or, nous observons pour les solutions 35% et 40% la stabilisation de la position du pic de diffusion autour de la valeur $q = 0,53 \text{ nm}^{-1}$ (voir figure V.14).

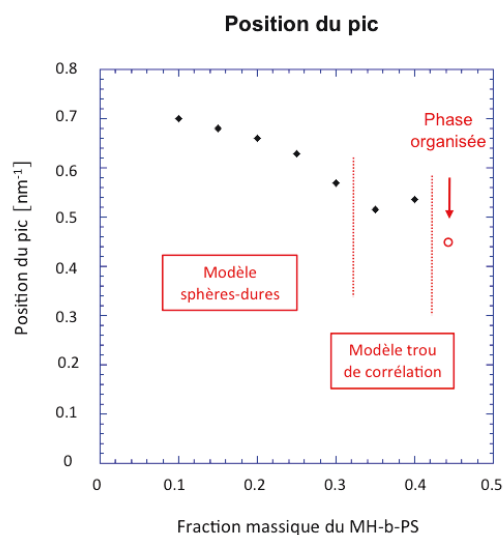


Figure V.14 Variation de la position des pics de diffusion des spectres SAXS des solutions en fonction de la fraction massique du MH-*b*-PS.

3.1.2. Résultat de la modélisation et valeur de χ obtenue

La Figure V.15 présente la comparaison entre les modélisations des données expérimentales des solutions à 35% et 40%, réalisées avec le modèle des sphères dures (Figure V.15.a et V.15.b) et celles obtenues avec le modèle du trou de corrélation (Figure V.15.c et V.15.d). La comparaison de ces résultats nous indique que le modèle du trou de corrélation offre un meilleur accord avec les données expérimentales en particulier pour la solution de concentration 40%. Le bon accord entre les données expérimentales et le modèle du trou de corrélation dans le cas de ces solutions indique que le régime intermédiaire observé entre la coalescence des structures sphériques et l'organisation de la solution pourrait-être un régime de nature trou de corrélation. Il s'agirait alors d'un régime trou de corrélation très avancé puisque le résultat de la simulation de la solution à 40% est très proche du point spinodal. Le point spinodal est le point de divergence du modèle qui marque la transition entre le système désordonné dans lequel le modèle est valide et le système ordonné. Le point spinodal représente mathématiquement la transition de micro-séparation de phase.

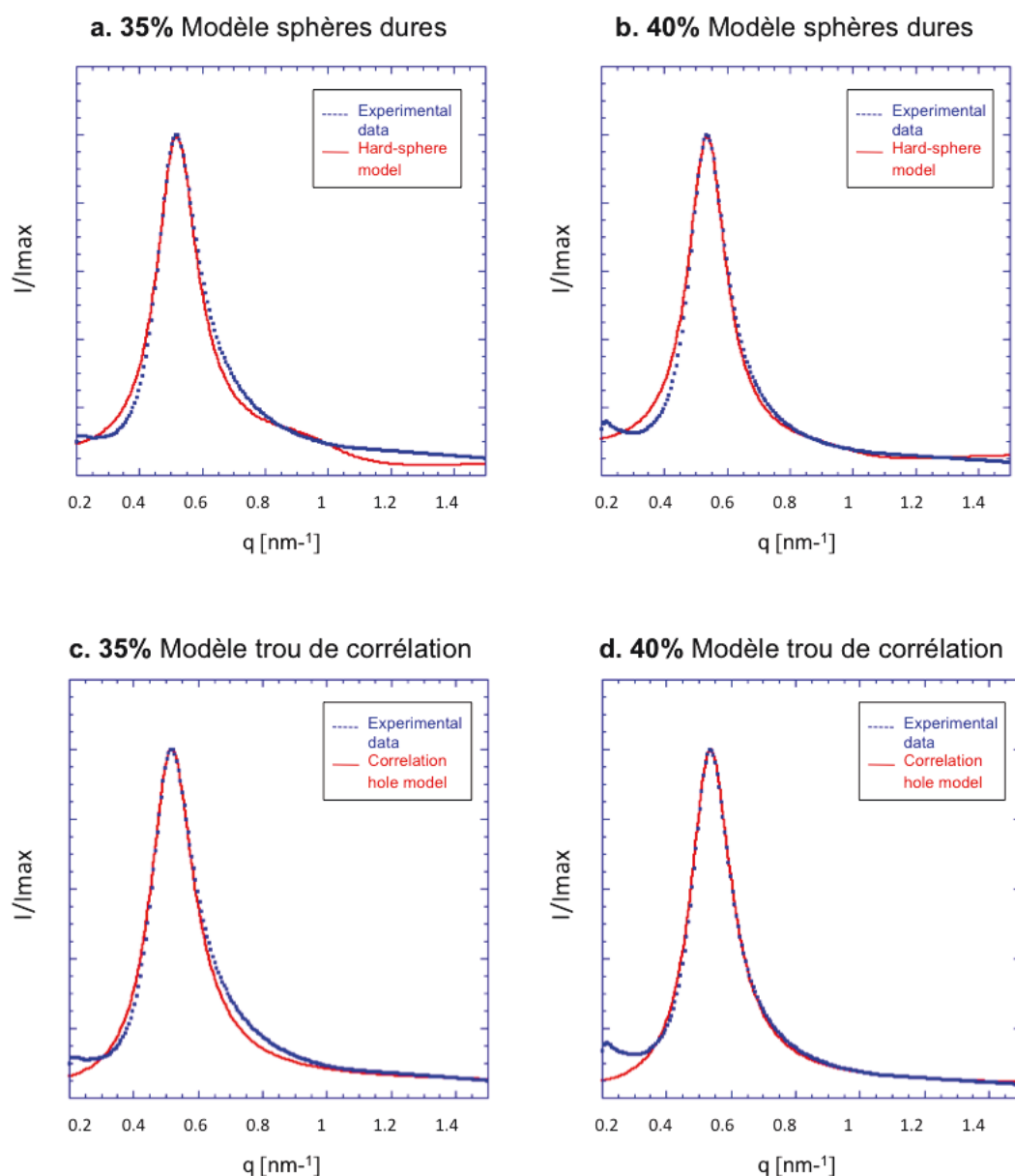


Figure V.15 : Comparaison des données expérimentales des solutions 35% et 40% avec le modèle des sphères dures (respectivement a et b) et avec le modèle du trou de corrélation (respectivement c et d).

Les solutions de concentrations massiques 35% et 40% qui ont une concentration proche de la concentration de 45%, permettant la mise en place de l'organisation, se trouvent à la limite entre deux types de régimes. Un régime du type structure « hockey puck » dont les tailles sont résumées dans le tableau V.2 mais dont les fit à forte concentration ne sont plus aussi performants et un régime de phase organisée du type crisl liquide. Selon le modèle développé précédemment, ces solutions sont alors le siège du mécanisme d'assemblage conduisant à la phase organisée. Dans

ces conditions, nous proposons qu'à forte concentration la structuration sous forme de structures sphériques de tailles bien définies s'efface à cause de l'assemblage de ces structures ce qui permet in fine la mise en place de l'organisation cylindrique. L'assemblage aléatoire des structures du type « hockey puck » conduit alors dans ces solutions intermédiaires à des structures de dimensions variables. Et c'est la disparition de cette structuration qui aurait pour conséquence de permettre la visualisation de l'effet du trou de corrélation résultant de l'interaction à courte distance entre les chaînes et qui jusque là n'était pas visible à cause de la structure sous forme de particules de dimensions définies de la solution.

Si on considère que l'application du modèle du trou de corrélation au sein de ces solutions fortement concentrées est valable, il est alors possible d'extraire une valeur du paramètre d'incompatibilité χ du copolymère. Nous proposons donc d'extraire, le paramètre χ du MH-*b*-PS à partir de la modélisation de la solution de concentration 40% réalisée grâce au modèle du trou de corrélation (figure V.15.d). A partir de ce modèle, nous obtenons une valeur du produit $\chi\phi$ égal à 0,204. Sachant que la fraction volumique du MH-*b*-PS dans une solution concentrée à 40% est de 0,35, la valeur du paramètre d'incompatibilité χ obtenue pour le MH-*b*-PS est alors estimée à 0,58.

On peut noter, que le rayon de giration total de la chaîne de MH-*b*-PS extrait du modèle du trou de corrélation grâce à la position du pic est $R_g = 3,6$ nm. Un rayon de giration de 3,6 nm conduit à une longueur de la chaîne du MH-*b*-PS de $l \approx 2 \times R_g = 7,2$ nm et donc à une taille de domaine pour la phase cristal liquide $d \approx 2 \times l = 14,4$ nm. Le spectre SAXS de la phase cristal liquide (figure V.3) nous indique $q = 0,45$ nm⁻¹ ie $d_{exp} = 14$ nm. La valeur du rayon de giration obtenue en appliquant le modèle du trou de corrélation à la solution de concentration 40% est donc cohérente avec la taille des domaines obtenue au sein de la phase organisée.

3.2. Discussion

L'étude en solution du copolymère MH-*b*-PS a montré que dans le cas de ce copolymère hautement incompatible, la forte ségrégation se produisant en solution rend impossible l'application du modèle du trou de corrélation pour déterminer la valeur de l'incompatibilité entre les blocs du copolymère. Dans la dernière partie de cette étude, nous proposons que compte tenu du comportement du copolymère qui évolue vers une phase cristalline liquide à forte concentration, le régime précédent l'organisation puisse être modélisé par un régime trou de corrélation. La valeur du rayon de giration des chaînes extraite de l'application de ce modèle est alors cohérente avec les dimensions caractéristiques du copolymère et comme nous le verrons dans la partie suivante, la valeur du χ ainsi obtenue bien que très élevée, n'est pas aberrante compte tenu des propriétés de microséparation de phase de ce copolymère lorsque l'on réduit la longueur des chaînes du copolymère.

Cependant, afin de confirmer ou infirmer l'utilisation d'une telle méthode pour déterminer la valeur du paramètre d'incompatibilité du MH-*b*-PS, il paraît essentiel de réaliser la détermination du paramètre d'incompatibilité χ à l'aide d'une méthode dont l'utilisation dans le cas des copolymères fortement incompatibles a déjà été éprouvée. Cette étude complémentaire n'a pas été réalisée dans le cadre de ce travail, car elle nécessite la mise en place de conditions expérimentales spécifiques, non accessibles dans les délais. Nous allons tout de même citer les méthodes établies dans la littérature pour déterminer la valeur du χ de copolymères très incompatibles pour de futurs travaux. Pour des copolymères, moyennement incompatibles, il est possible dans un mélange des homopolymères de déterminer grâce à l'étude de la transition solution miscible / solution immiscible la valeur du χ du copolymère. Cependant, les études du MH-*b*-PS réalisées jusque ici rendent peu probable l'existence d'une telle transition. Pour ces systèmes fortement incompatibles, une méthode alternative de détermination du χ basée sur la mesure de la largeur de la zone de ségrégation des films de copolymère à l'interface copolymère-homopolymère se développe [Cla 97, Ols 08].

4. Conclusion

Nous avons montré que les solutions de MH-*b*-PS, étaient en fait des solutions de copolymères non parfaitement dissoutes présentant une structuration spécifique conduisant à forte concentration à l'établissement d'une phase organisée de MH-*b*-PS. Nous avons identifié que la mise en place de la phase organisée dans la solution de concentration 45% de MH-*b*-PS dans le mélange de solvant Eau/THF devait se composer des 4 étapes suivantes :

- Régime 1 : Croissance de structures du type « hockey puck » monocouche
- Régime 2 : Coalescence des structures « hockey puck » monocouches pour former des structures « hockey puck » bicouches
- Régime 3 : Assemblages des structures « hockey puck » permettant peut-être la visibilité de l'effet trou de corrélation
- Régime 4 : Organisation

Ce mécanisme est proche du mécanisme d'auto-organisation rencontré au sein des solutions lyotropiques. Ainsi, la très forte augmentation de l'incompatibilité entre les blocs oriente le copolymère vers des propriétés proches de celles des molécules tensio-actives.

Ce mécanisme de nature différente ne permet pas l'application classique du modèle du trou de corrélation pour calculer la valeur de l'incompatibilité χ . Cependant nous avons proposé dans la troisième partie de ce chapitre que le régime transitoire entre la coalescence des structures sphériques et l'organisation pouvait permettre la visualisation de l'effet du trou de corrélation du fait de la grande proximité des structures sphériques. En effet, en se rapprochant les structures « hockey puck » pourraient créer un réseau suffisamment resserré pour que l'incompatibilité, forte à courte distance, puisse prendre le dessus sur les effets intra-particulaires et provoquer la visualisation de l'effet trou de corrélation, sans pour autant être suffisamment concentrées pour entraîner la séparation de phase (régime 4). Cependant, cette méthode de détermination du χ nécessiterait d'être vérifiée par l'application d'une autre méthode de mesure.

L'étude poussée de la structure en solution du MH-*b*-PS, montre que ce système présente des propriétés spécifiques proches de celles du cristal liquide et des molécules tensio-actives. La prise en compte de ces propriétés, qui diffèrent de celles des systèmes « coil-coil » majoritairement étudiés jusqu'à présent, pourrait être un aspect essentiel pour permettre la compréhension et le contrôle de l'auto-organisation des films formés à partir de ce copolymère high- χ .

Références bibliographiques

- [Bat 85] : F. S. Bates, *Macromolecules* 18, 525, 1985.
- [Bat 90] : F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 41, 525, 1990.
- [Cla 97] : C. J. Clarke, A. Eisenberg, J. La Scala, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Z. Li, S. Qu, D. Nguyen, S. A. Schwarz, Y. Strzhmechny, B. B. Sauer, *Macromolecules* 30, 4184, 1997.
- [Gen 79] : P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press: Ithaca, NY, 1979.
- [Gui 55] : A. Guinier, G. Fournet, *Small-angle scattering of x-rays*, J. Wiley and Sons, 1955.
- [Han 00] : K. J. Hanley, T P. Lodge, C.-I. Huang, *Macromolecules* 33, 5918, 2000.
- [Hay 81] : J. H. Hayter, J. Penfold, *Mol. Phys.* 42, 109, 1981.
- [Lau 96] : R. G. Laughlin, London: Academic Press, 1996.
- [Lei 80] : L. Leibler, *Macromolecules* 13, 1602, 1980.
- [Lei 89] : L. Leibler, *Macromolecules* 22, 1238, 1989.
- [Lin 09] : J. Lin, S. Lin, L. Zhang, T. Nose, *J. Chem. Phys.* 130, 094907, 2009.
- [Lod 02] : T. P. Lodge, B. Pudil, K. J. Hanley, *Macromolecules* 35, 4707, 2002.
- [Ned 08] : A. J. Nedoma, M. L. Robertson, N. S. Wanakule, N. P. Balsara, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47, 3551, 2008.
- [Ols 08] : B. D. Olsen, M. Shah, V. Ganesan, R. A. Segalman, *Macromolecules* 41, 6809, 2008.
- [Ots 13] : I. Otsuka, M. Osaka, Y. Sakai, C. Travelet, J.-L. Putaux, R. Borsali, *Langmuir* 29, 15224, 2013.
- [Orn 18] : L. S. Ornstein, F. Zernike, *Phys. Z.* 19, 134, 1918.
- [Per 58] : J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* 110, 1, 1958.
- [Sem 87] : A. N. Semenov, *Soc. Phys. JETP* 66, 712, 1987.
- [Sin 00] : S. Singh, *Phys. Rep.* 324, 108, 2000.
- [Wil 91] : D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* 25, 3561, 1991.
- [Wil 92] : D. R. M. Williams, G. H. Fredrickson, *Macromolecules* 25, 3561 (1992).

Chapitre VI :

Transition sphérique-cylindrique et effet de la longueur des chaînes sur la morphologie de la phase organisée du MH-*b*-PS

Introduction

Le travail réalisé précédemment a permis de mettre en évidence les différentes morphologies des films obtenues par recuit sous vapeur de solvant. Cependant, les mesures réalisées par SAXS et par QCM-D, laissent penser que le MH-*b*-PS présente un mécanisme spécifique d'auto-organisation basé sur le gonflement du MH. En effet, nous avons montré l'existence d'une structure sphérique cubique centrée du MH-*b*-PS avant recuit, il existe donc un mécanisme de transition entre ces structures sphériques présentes initialement sur la surface et la morphologie cylindrique observée après recuit sous vapeur de solvant Eau/THF. Dans ce chapitre, nous allons faire la synthèse des informations recueillies sur le MH-*b*-PS au cours de ce travail afin de formuler un modèle possible d'auto-organisation du MH-*b*-PS par SVA.

Nous avons montré au travers de l'étude du maltoheptaose-*b*-polystyrène (4500 g/mol), que le MH-*b*-PS était une formulation de copolymère dibloc capable d'atteindre une résolution sub-15 nm grâce à une morphologie cylindrique. Dans la seconde partie de ce chapitre, nous allons élargir l'étude des copolymères du type MH-*b*-PS en modifiant la longueur des chaînes de MH et de PS afin d'essayer de changer la morphologie de la phase organisée, mais aussi d'exploiter au maximum les capacités d'auto-organisation du MH-*b*-PS en réduisant toujours un peu plus la longueur des chaînes du copolymère. Cette étude permettra de mettre en évidence les paramètres clefs qui entrent en jeu pour déterminer la morphologie de la phase organisée de ce type de copolymère. De plus, la comparaison entre les copolymères de masse molaire différente permettra de faire émerger des conclusions sur la morphologie de la chaîne de MH et de la chaîne de PS au sein de ce copolymère amphiphile.

Ce chapitre sera donc consacré dans un premier temps à la présentation des conclusions obtenues concernant le mécanisme d'auto-organisation des films de MH-*b*-PS par recuit sous vapeur de solvant dans le cas de l'organisation sphérique et de l'organisation cylindrique. Puis, nous aborderons l'étude de l'effet de la longueur des chaînes de MH et de PS sur la morphologie de la phase organisée du copolymère. Nous verrons tout d'abord, l'effet de la longueur de la chaîne de MH sur le MH-*b*-PS ainsi que des considérations sur la nature de la chaîne de MH au sein du film. Puis, nous étudierons l'effet de la longueur de la chaîne de PS sur la morphologie du film ce qui permettra dans un deuxième temps de mettre en évidence le comportement spécifique adopté par la chaîne de PS au sein de ce copolymère amphiphile.

1. Mécanisme d'auto-organisation des films de MH-*b*-PS

1.1. Organisation sphérique

1.1.1. Morphologie initiale du copolymère sur le substrat

Nous avons vu dans le chapitre II, que le film de copolymère déposé sur la surface avant le SVA était constitué de structures sphériques désordonnées formant les prémices d'un réseau BCC (figure VI.1). Ces structures proviennent de la solution de copolymère préparée pour réaliser l'étalement à la tournette. La dissolution du copolymère en solution avant étalement est réalisée dans une solution de THF avec une concentration massique en copolymère de 1%. Dans le chapitre précédent qui concernait l'étude en solution du copolymère, nous avons vu que le MH-*b*-PS adoptait en solution une structure spécifique probablement du type « hockey puck » dont les caractéristiques dépendent de sa concentration dans la solution. La concentration de la solution utilisée pour l'étalement à la tournette du copolymère sur le substrat est bien inférieure à la concentration critique de coalescence déterminée aux alentours de 30% de concentration massique dans le cadre de l'étude du copolymère en solution. Si on se réfère à l'étude que nous avons réalisée précédemment, les structures qui composent cette solution et qui sont déposées sur la surface du substrat sont donc des structures du type « hockey puck » monocouches.

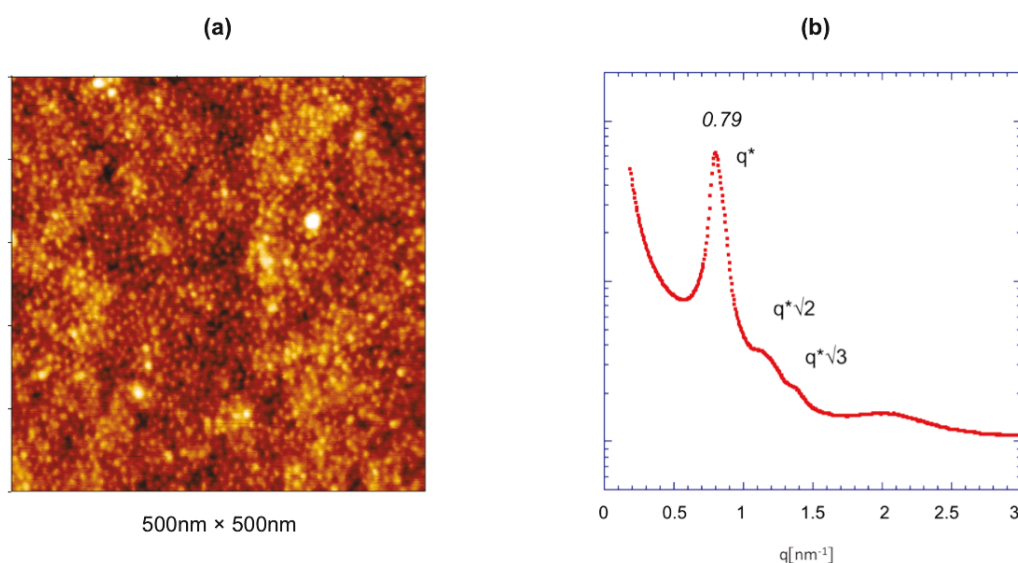


Figure VI.1. Image AFM (a) et spectre SAXS (b) du film de MH-*b*-PS avant recuit sous vapeur de solvant.

Le spectre SAXS du film avant SVA (figure VI.1.b) nous indique que la taille caractéristique des structures est de 7,9 nm. Le tableau VI.1 montre que cette dimension correspond aux dimensions des structures obtenues par le modèle des sphères dures pour les concentrations les plus faibles de l'étude en solution (10%, 15%).

Tableau VI.1. Dimensions des structures formées par le MH-*b*-PS en solution de concentration massique 10% et 15% d'après le modèle sphère-dure et sous forme de film avant SVA.

	Solution à 10%	Solution à 15%	Film avant SVA
R_{coeur} (nm)	1.75	1.95	×
Largeur couronne (nm)	2.05	2.1	×
Diamètre (nm)	7.6	8.1	7.9 (SAXS)

1.1.2. Gonflement sous l'effet de l'absorption de solvant

Nous avons vu que les structures déposées sur la surface sont des structures « hockey puck » monocouches car formées au sein d'une solution faiblement concentrée à 1%. Or, une fois déposées sur la surface les structures se retrouvent dans une situation où leur densité est bien plus importante que celle qu'elles avaient en solution puisque le solvant est éliminé lors de l'étalement de la solution par la tournette. L'incompatibilité du copolymère une fois sur la surface connaît donc une forte augmentation puisque l'incompatibilité devient celle du film et non plus celle d'une solution diluée à 1%. Pour de fortes valeurs d'incompatibilité, nous avons vu dans le chapitre précédent que la structure la plus stable était celle d'un « hockey puck » bicouche.

Pour que la structure bicouche puisse s'établir au sein du film deux conditions sont donc nécessaires :

- une valeur d'incompatibilité suffisamment élevée.
- une mobilité des chaînes suffisante pour permettre leur réorganisation.

Les mesures par QCM-D, nous ont montré qu'au cours du SVA, la masse de solvant absorbée par le film entraînait la formation sur la surface de l'équivalent d'une solution de MH-*b*-PS diluée au maximum à 50% de concentration massique. Cette valeur est supérieure à la valeur critique de coalescence établie en solution à 30%. Par conséquent, l'incompatibilité dans le film pendant le SVA doit être suffisante pour entraîner la formation de structures bicouches.

Tableau VI.2. Dimensions des structures formées par le MH-*b*-PS en solution de concentration massique 35% et 40% d'après le modèle sphère-dure et sous forme de film après SVA.

	Solution à 35%	Solution à 40%	Film après SVA
R_{coeur} (nm)	3.4	3.8	×
Largeur couronne (nm)	2.85	2.3	×
Diamètre (nm)	12.5	12.2	12.5 (GISAXS)

Le tableau VI.2 compare les dimensions des structures en solution du MH-*b*-PS identifiées comme étant des structures du type « hockey puck » bicouches lors de l'étude précédente des solutions de MH-*b*-PS avec les dimensions de la phase sphérique après recuit sous vapeur de solvant. Nous pouvons constater que la taille des sphères du film après recuit correspond à la taille des structures bicouches identifiées pour les solutions de concentration massique 35% et 40%. Le tableau VI.2 présente les dimensions de la phase organisée du film obtenue par mesure GISAXS car nous avons vu dans le chapitre III, que dans le cas des films auto-organisés après recuit, les mesures GISAXS sont les mesures les plus fiables. En passant de 7,9 nm avant recuit à 12,5 nm après recuit, les sphères qui constituent le film suivent la même évolution de taille que les structures de MH-*b*-PS lorsque la concentration du MH-*b*-PS augmente en solution. Nous proposons donc que dans les conditions du recuit sous solvant Eau/THF aboutissant à l'organisation de type sphérique, la mise en place de l'organisation sphérique relativement désordonnée soit le résultat d'une transition « hockey puck » monocouche – « hockey puck » bicouche du MH-*b*-PS provoquée par l'absorption de solvant.

En revanche, dans le cas du recuit pur THF, les mesures SAXS montrent qu'il n'y a pas d'évolution de la taille des structures sphériques déposées sur la surface puisqu'elles conservent une taille de 7,9 nm avant et après recuit. Nous avons pu voir dans le chapitre II, que le recuit pur THF permettait d'améliorer l'ordre BCC mais ne modifiait pas la position des pics du spectre SAXS. En effet, l'absence d'eau dans la vapeur ne permet pas au MH d'acquérir de la mobilité et donc aux structures sphériques de réaliser la transition monocouche-bicouche.

1.2. Organisation cylindrique

1.2.1. Double recuit sous vapeur de solvant

Afin de tester la stabilité des phases sphériques et cylindriques auto-organisées par recuit sous vapeur de solvant, nous avons soumis les échantillons organisés par un premier recuit sous vapeur de solvant à un second recuit sous vapeur de solvant avec des conditions du mélange Eau/THF correspondant à l'organisation opposée. Ainsi, un échantillon a été exposé tout d'abord au mélange 50% Eau / 50% THF puis au mélange 10% Eau / 90% THF et un second échantillon a été exposé d'abord au mélange 10% Eau / 90% THF puis au mélange 50% Eau / 50% THF. Les résultats d'auto-organisation des films sont présentés par la figure VI.2.

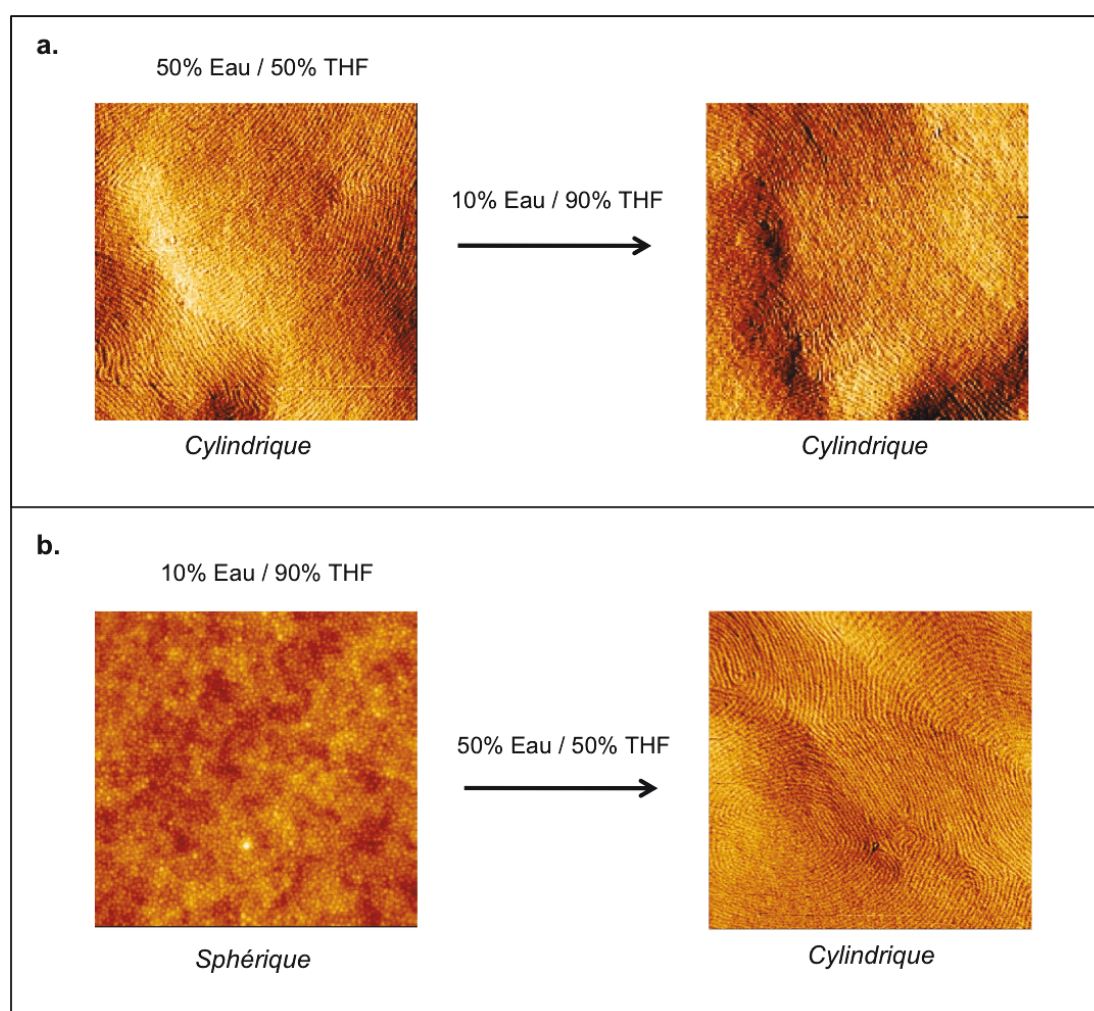


Figure VI.2. Image AFM en contraste de phase ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) des films de MH-*b*-PS soumis à un double recuit sous vapeur de solvant : (a) 50% Eau / 50% THF suivi de 10% Eau / 90% THF et (b) 10% Eau / 90% THF suivi de 50% Eau / 50% THF.

La figure VI.2.a montre que l'organisation cylindrique obtenue après SVA (50% Eau / 50% THF) demeure stable si on la soumet à un environnement de vapeur différent du type SVA (10% Eau / 90% THF). Alors que la figure VI.2.b montre que l'organisation sphérique obtenue après SVA (10% Eau / 90% THF) n'est pas stable puisqu'elle évolue vers l'organisation cylindrique lorsque l'échantillon est soumis au condition de vapeur 50% Eau / 50% THF. Nous pouvons donc conclure que la morphologie de la phase organisée du MH-*b*-PS obtenue par SVA n'est pas un phénomène réversible. Par conséquent, l'augmentation du volume du MH provoquée par absorption d'eau n'est pas réversible.

1.2.2. Mise en place de l'organisation

L'étude de l'évolution des spectres SAXS au cours du recuit sous vapeur de solvant 50% Eau / 50% THF des films de MH-*b*-PS réalisée au chapitre II mettait en évidence deux étapes principales dans l'organisation des films : un gonflement du film suivi de la mise en place de l'organisation à longue distance du copolymère (voir figure VI.3).

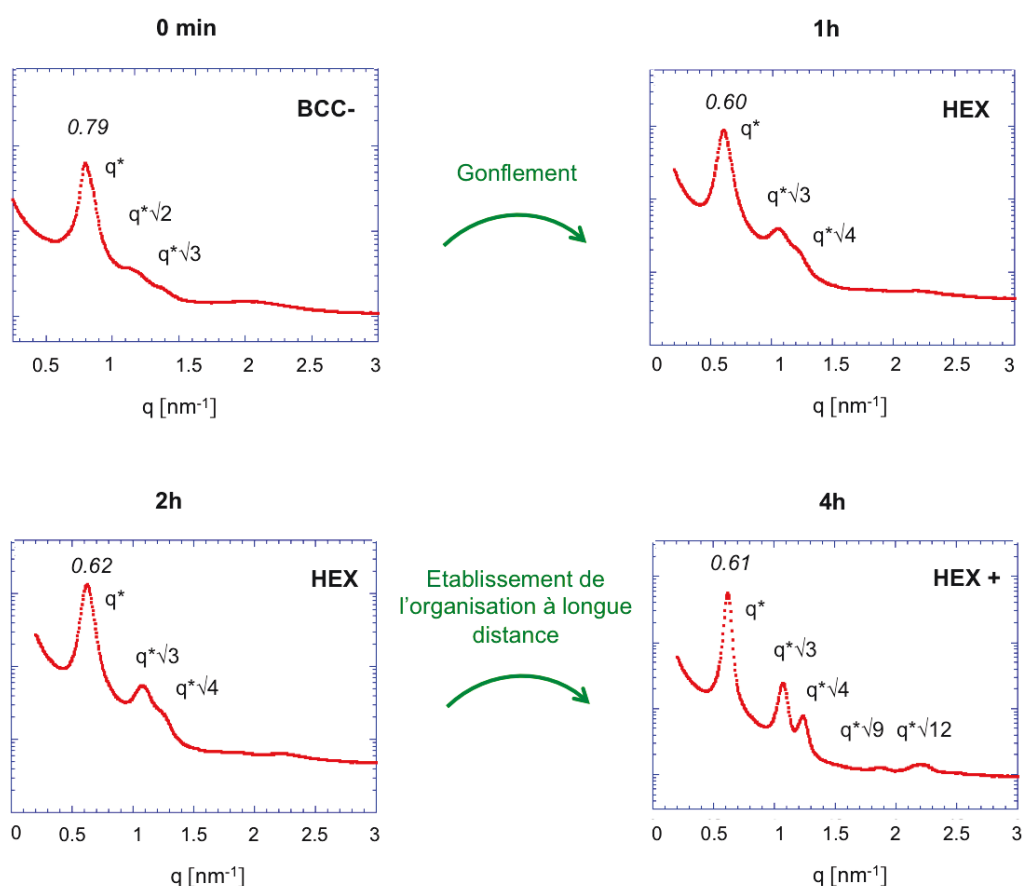


Figure VI.3. Spectres SAXS des films de MH-*b*-PS pour différents temps de recuit sous vapeur de solvant 50% Eau / 50% THF.

De la même manière que pour l'organisation sphérique comme il y a de l'eau dans la vapeur du recuit les structures sphériques présentes initialement sur la surface doivent dans un premier temps subir la transition « hockey puck » monocouche – « hockey puck » bicouche dès qu'un petit peu d'eau est absorbée par le MH ce qui explique le fort déplacement des pics du spectre SAXS au cours de la première heure de recuit. Les mesures précédentes confirment ce résultat puisqu'elles indiquent que l'organisation sphérique, que l'on suppose composée de structure « hockey puck » bicouches, n'a pas perturbé la mise en place de l'organisation cylindrique du film puisque l'on obtient le même type d'organisation que pour un recuit sous vapeur de solvant 50% Eau / 50% THF direct.

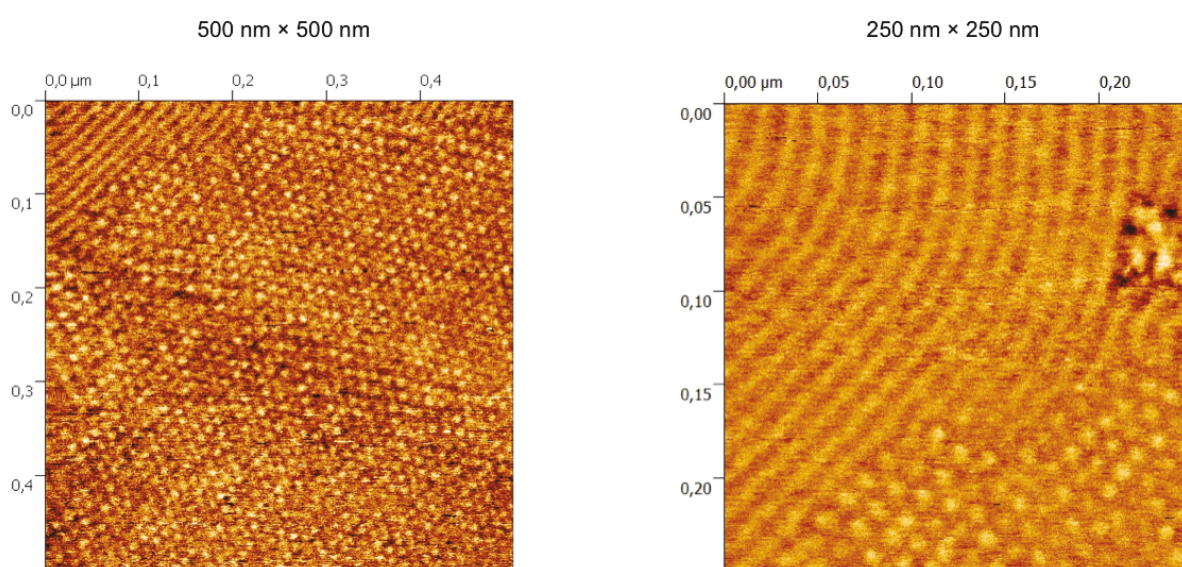


Figure VI.4. Image AFM en contraste de phase de zones des films de MH-*b*-PS où il y a cohabitation de l'ordre sphérique et de l'ordre cylindrique.

Les images AFM présentées en figure VI.4 suggèrent que les cylindres proviennent de l'assemblage des structures sphériques suivant une direction privilégiée. En effet, l'eau étant présente en quantité plus importante dans le mélange de solvant 50% Eau / 50% THF, on peut s'attendre à ce que le gonflement du MH ne s'arrête pas au stade des structures sphériques bicouches comme dans le cas du recuit 10% Eau / 90% THF mais continue. Ainsi la figure VI.5, montre que pour des compositions intermédiaires entre 50% Eau et 10% Eau, l'organisation des films n'est ni purement sphérique, ni purement cylindrique (figure VI.5.d et VI.5.e) mais elle est caractérisée par un mélange de sphères et de petits cylindres qui apparaissent comme le regroupement de plusieurs sphères dans une direction donnée. Il semble donc bien, que sous l'effet du gonflement du MH dû à l'augmentation de la quantité d'eau dans la vapeur, les structures « hockey puck » entrent en contact au niveau de leur plus proche voisin et coalescent.

Le phénomène de coalescence de structures sphériques pour former des cylindres sous l'effet de l'absorption de solvant a déjà été suggéré par Gowd et al. [Gow 10] et Kim et al. [Kim 13] lors de leurs travaux sur l'organisation du PS-*b*-P4VP recuit sous vapeur de chloroforme.

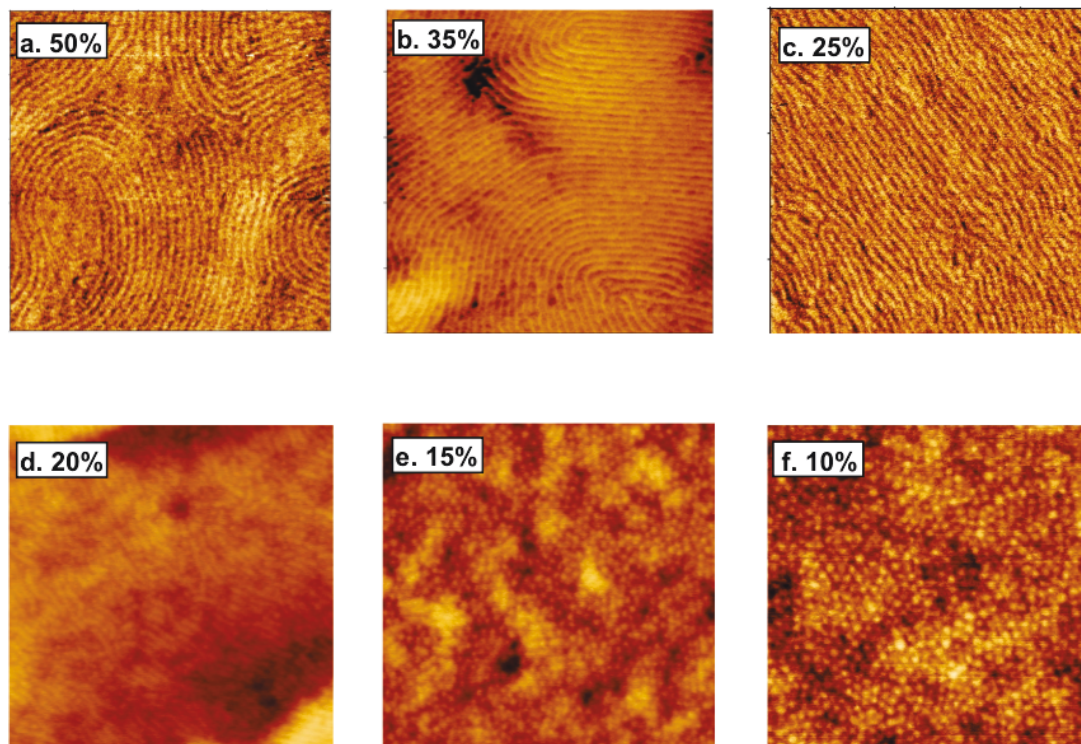


Figure VI.5. Image AFM (500 nm×500 nm) des films de MH-*b*-PS recuit sous SVA Eau /THF pour différentes compositions de la vapeur. La composition indiquée sur les images AFM est la composition en Eau du mélange liquide Eau/THF.

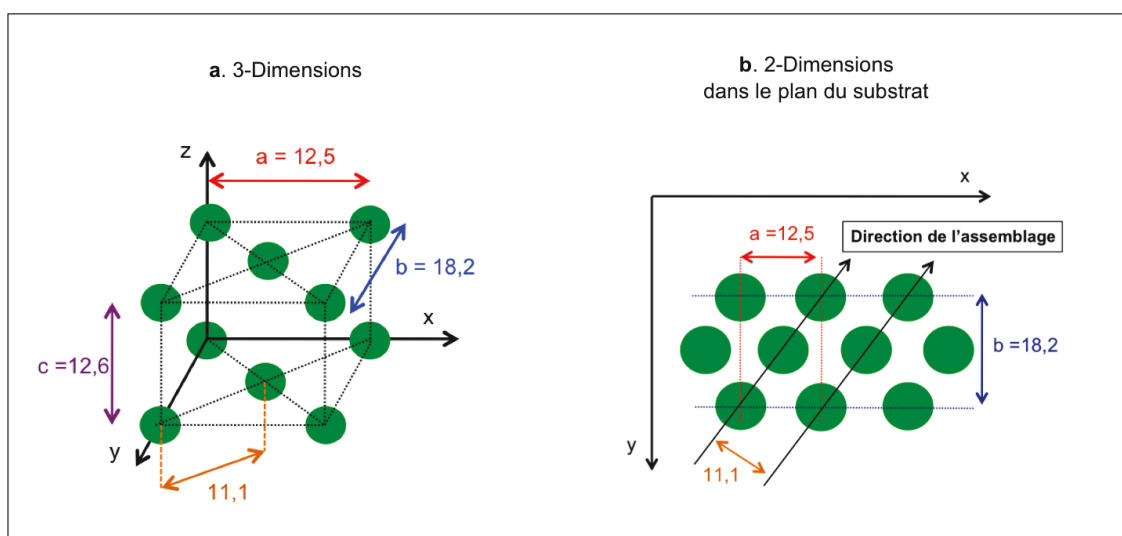


Figure VI.6. Dimensions (en nm) de l'ordre sphérique orthorhombique c face centrée déterminées par mesure GISAXS dans le chapitre III. (a) Représentation à 3 dimensions et (b) Représentation à 2 dimensions.

La figure VI.6 montre que la distance la plus faible entre les structures sphériques de la configuration sphérique orthorhombique c face centrée est la distance de 11,1 nm entre les sphères placées sur la diagonale du rectangle (a,b) dans le plan (xy). La direction privilégiée d'assemblage est donc bien dans le plan du substrat entraînant la formation de cylindres horizontaux sous l'effet de l'absorption d'eau par le MH. La stabilisation d'une phase cylindrique plutôt que d'une phase lamellaire bicouche provenant de l'assemblage des « hockey puck » bicouches a déjà été exposée dans le chapitre V qui traite de la mise en place d'une phase organisée en solution (partie 2.2.3).

Cependant, la figure VI.7 montre que l'assemblage des structures bicouches dans le plan conduit à la formation de cylindriques, organisés suivant un réseau rectangulaire. Afin d'obtenir le réseau rectangulaire centré caractérisé par mesure GISAXS dans le chapitre III, on doit considérer qu'il se produit le glissement selon la direction ($a'/2$) d'un plan de cylindres sur deux (figure VI.7.b.). Ce glissement des plans est énergétiquement favorable puisqu'il permet la formation d'une structure plus compacte.

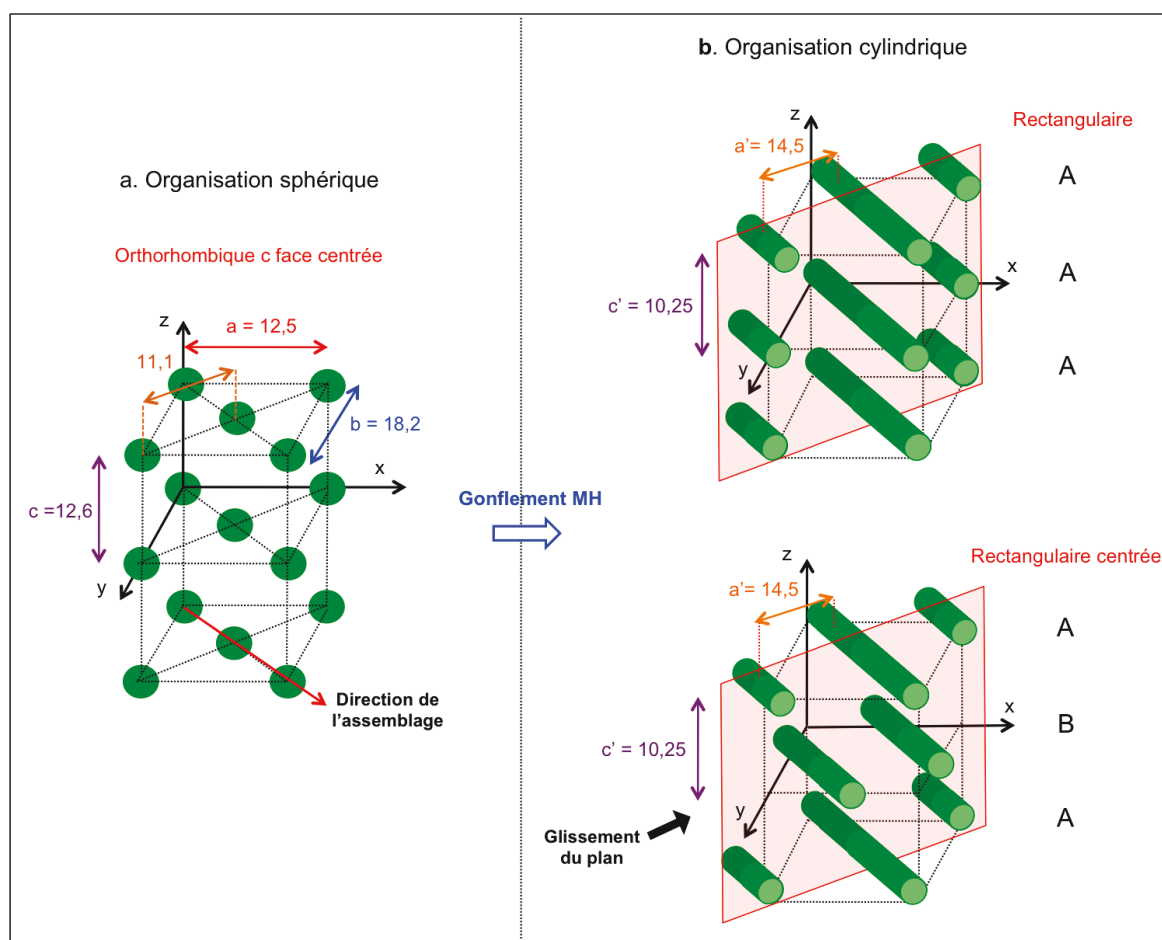


Figure VI.7. Représentation de la transition entre l'ordre sphérique (a) et l'ordre cylindrique (b) provoquée par le gonflement du MH. Les dimensions sont en nm.

1.2.3. Caractéristiques de l'organisation cylindrique

L'organisation cylindrique du MH-*b*-PS est caractérisée par des cylindres majoritairement linéaires et parallèles les uns par rapport aux autres et cela en absence de contraintes sur le film. Dans le cas des copolymères moins incompatibles comme le PS-*b*-PMMA une telle morphologie linéaire des cylindres est obtenue grâce à des techniques de graphoépitaxie qui permettent de contraindre le film [Tir 11]. Cet ordre linéaire obtenu sans contrainte des cylindres de MH-*b*-PS est donc un avantage par rapport aux autres systèmes de copolymères. Cette morphologie linéaire est probablement le résultat de la présence d'un bloc rigide au sein du copolymère. En effet, la morphologie linéaire permet de préserver l'alignement des blocs rigides suivant le plan radial du cylindre alors qu'un cylindre courbé oblige la mise en place d'une organisation radiale des « rod » au niveau de la courbure ce qui est énergétiquement moins favorable puisque nous avons vu que les chaînes rigides ont tendance à vouloir s'aligner les unes par rapport aux autres (figure VI.8).

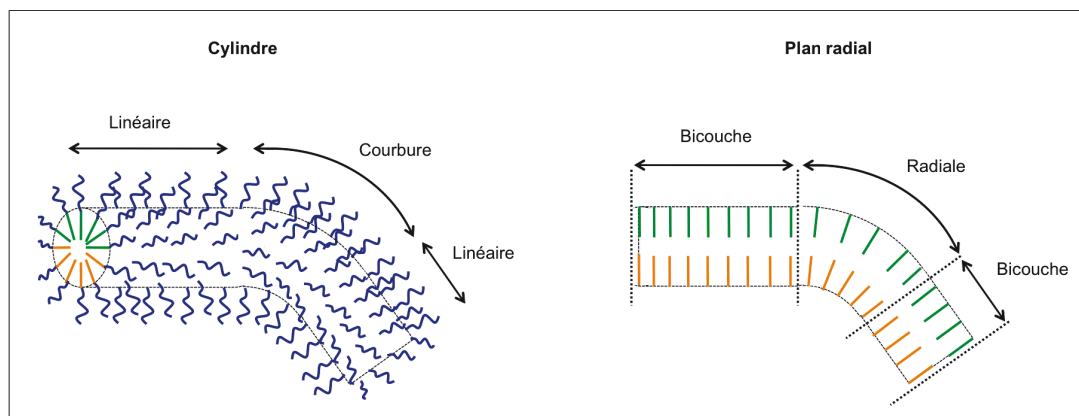


Figure VI.8. Représentation schématique des chaînes de polymères au sein d'un cylindre de MH-*b*-PS.

Nous avons vu que la mise en place de l'organisation cylindrique est soutenue par un réseau de structures « hockey puck » formant un réseau assez organisé ce qui permet un assemblage linéaire naturel des structures sphériques à longue distance. En revanche, la figure VI.9 montre que si de l'eau est présente en trop grande quantité dans les vapeurs de solvant, les cylindres obtenus sont courbes. Dans les conditions d'un recuit où de l'eau est présente en quantité trop importante, on peut supposer que les structures « hockey puck » gonflent trop vite et coalescent avant que la mobilité offerte par la présence combinée d'Eau et de THF ne permette la mise en place d'un réseau sphérique ordonné. Les cylindres qui résultent de cet assemblage, adoptent alors une morphologie courbe puisqu'ils coalescent avec leurs plus proches voisins au sein d'un réseau sphérique désordonné.

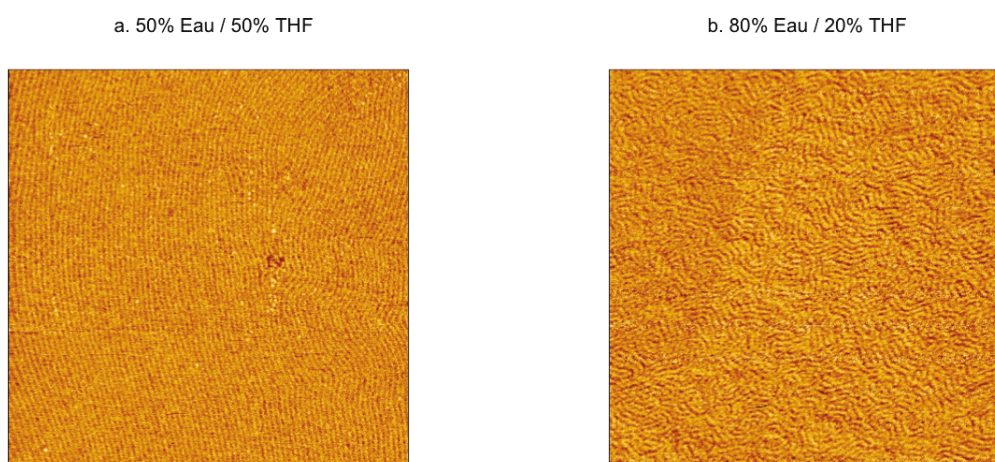


Figure VI.9. Images AFM en contraste de phase ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) des films de MH-*b*-PS après recuit sous vapeur de solvant (a) 50% Eau / 50% THF et (b) 80% Eau / 20% THF.

La figure VI.10 montre que l'organisation des cylindres de MH-*b*-PS est aussi caractérisée par le fait qu'au niveau des zones de contact entre domaines, les cylindres de MH-*b*-PS sont systématiquement orientés de façon perpendiculaire aux cylindres de l'autre domaine. Les schémas de la figure VI.10 illustrent que l'orientation perpendiculaire des cylindres est la configuration qui permet de minimiser le contact des cylindres du domaine 2 avec le polymère de nature chimique différente du domaine 1. C'est donc la minimisation du contact avec le polymère de nature chimique différente qui oriente les cylindres au niveau des zones de contact entre domaines.

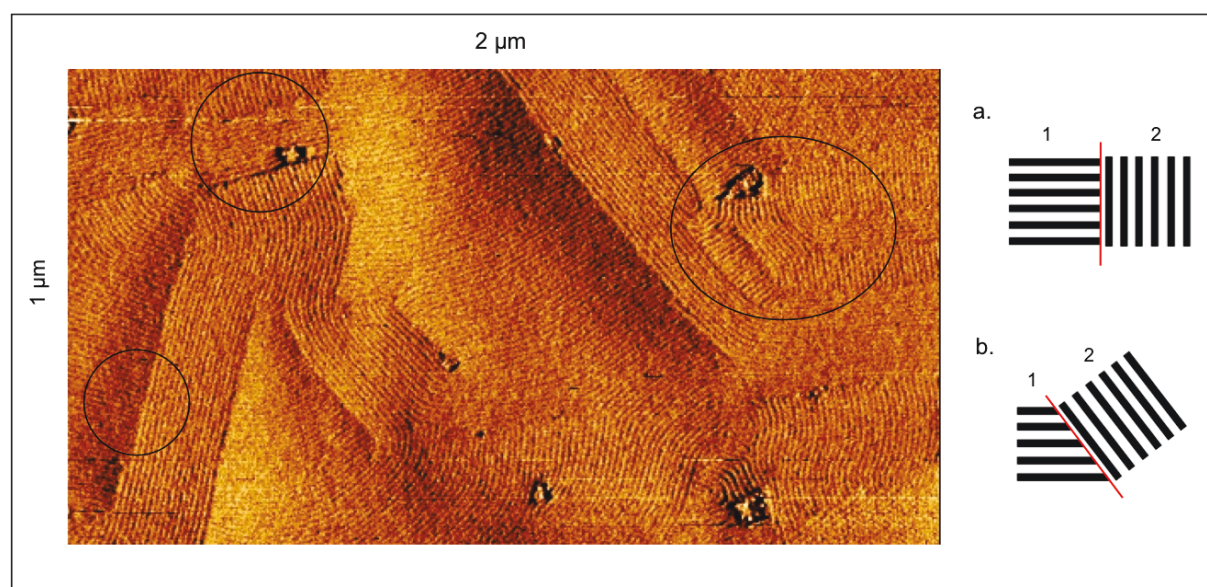


Figure VI.10. Image AFM en mode contraste de phase ($1\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$) et représentation de l'agencement des domaines selon une géométrie (a) perpendiculaire ou (b) quelconque.

1.3. Conclusion

L'étude de la mise en place de l'ordre au sein du film de MH-*b*-PS au cours de recuit sous vapeur de solvant nécessiterait une étude GISAXS in situ afin de pouvoir suivre de façon fidèle l'évolution de la structure du film au cours du recuit. Pour cela un système pour réaliser les recuits sous vapeur de solvant sur la ligne de mesure GISAXS devrait être mis en place comme celui utilisé par Smilgies et al. [Smi 02, Smi 09]. Cependant, les mesures réalisées au cours de ce travail apportent tout de même des informations indirectes qui permettent d'émettre des hypothèses quant au mécanisme régissant la mise en place de la phase organisée des films de MH-*b*-PS par SVA.

Ainsi, nous montrons tout d'abord que l'organisation sphérique obtenue pour un recuit sous vapeur de solvant 10% Eau / 90% THF peut être interprétée comme le résultat d'une transition « hockey puck » monocouche – « hockey puck » bicouche permise par la présence d'eau dans la vapeur. La présence combinée d'Eau et de THF permet d'améliorer la qualité de l'ordre du film en offrant de la mobilité aux sphères.

L'ordre sphérique peut être considéré alors comme un ordre intermédiaire vers la mise en place de l'ordre cylindrique de qualité supérieure. La présence supplémentaire d'eau dans la vapeur de solvant dans le cas cylindrique permet de prolonger le gonflement du MH ce qui provoque la transition vers l'ordre cylindrique par assemblage des structures « hockey puck » bicouches suivant le réseau sphérique préexistant. Le dosage entre Eau et THF se révèle donc un élément essentiel, une quantité trop faible d'eau empêche la transition vers l'ordre cylindrique et une quantité trop importante d'eau provoque le gonflement trop rapide du MH, limitant la mobilité du PS ce qui entraîne la formation de cylindres courbes.

La mise en place de la phase auto-organisée du MH-*b*-PS par recuit sous vapeur de solvant ne serait donc pas basée sur un mécanisme de nucléation-croissance comme cela a été démontré dans le cas des copolymères « coil-coil » puisque la très forte incompatibilité entre les blocs empêche l'existence d'un état désordonné du MH-*b*-PS dans un milieu Eau/THF. La mise en place de la phase organisée de qualité du MH-*b*-PS est donc le résultat d'une transition du type ordre-ordre entre un ordre sphérique précaire et l'ordre cylindrique et non d'une transition du type désordre-ordre.

2. Effet du changement de la longueur de la chaîne de MH sur la morphologie des films de MH-*b*-PS auto-organisés

2.1. Morphologie des films de MH-*b*-PS auto-organisés

2.1.1. Modification de la longueur de la chaîne de MH

Les travaux sur le MH-*b*-PS ont été débutés en 2011 au sein du CERMAV par K. Aissou et al. en réalisant la click du maltoheptaose (Mal7=MH) et du maltooctodecaose (Mal18) avec un polystyrène de masse molaire 3700 g/mol. L'organisation de ces deux copolymères, le Mal7-*b*-PS(3700 g/mol) et le Mal18-*b*-PS(3700 g/mol) a été réalisée à l'époque uniquement par recuit thermique. Les résultats obtenus ont été présentés dans la publication [Ais 11] et sont résumés ci-contre par la figure VI.11.

Les spectres SAXS réalisés sur le copolymère Mal7-*b*-PS(3700) mettent en évidence une organisation cylindrique hexagonale du copolymère pour une température de recuit $T < 240^{\circ}\text{C}$ dont la distance caractéristique est de 10 nm ($q = 0,63 \text{ nm}^{-1}$) et montre une transition de phase vers une organisation cubique centrée pour une température de recuit $T > 245^{\circ}\text{C}$ (voir figure VI.11.a). Comme vu dans le second chapitre de ce manuscrit, nous retrouvons ici la température de 240°C qui correspond selon la TGA du MH au deuxième palier de dégradation de la chaîne de MH. La dégradation du MH explique donc probablement la transition de phase observée à partir de 240°C pour le Mal7-*b*-PS(3700).

K. Aissou et al. ont ensuite réalisé l'organisation du Mal18-*b*-PS(3700) par recuit thermique à la température de 170°C , température plus éloignée des conditions de dégradation du MH. La figure VI.11.b, indique que dans ces conditions de recuit, le Mal18-*b*-PS(3700) s'auto-organise aussi selon un réseau cylindrique hexagonale dont la distance caractéristique est de 21,6 nm ($q = 0,29 \text{ nm}^{-1}$).

Dans les mêmes conditions de recuit, (i.e. un recuit thermique de 170°C) les deux copolymères, le Mal7-*b*-PS(3700) et le Mal18-*b*-PS(3700) adoptent la même configuration hexagonale cylindrique. L'augmentation de la longueur de la chaîne de MH a eu un impact direct sur la dimension des domaines en passant de 10 nm à 21,6 nm mais n'a pas eu d'impact sur la morphologie de la phase qui demeure cylindrique hexagonale. L'augmentation drastique de la longueur du Mal de Mal7 à

Mal18 n'a donc pas permis d'obtenir une morphologie lamellaire.

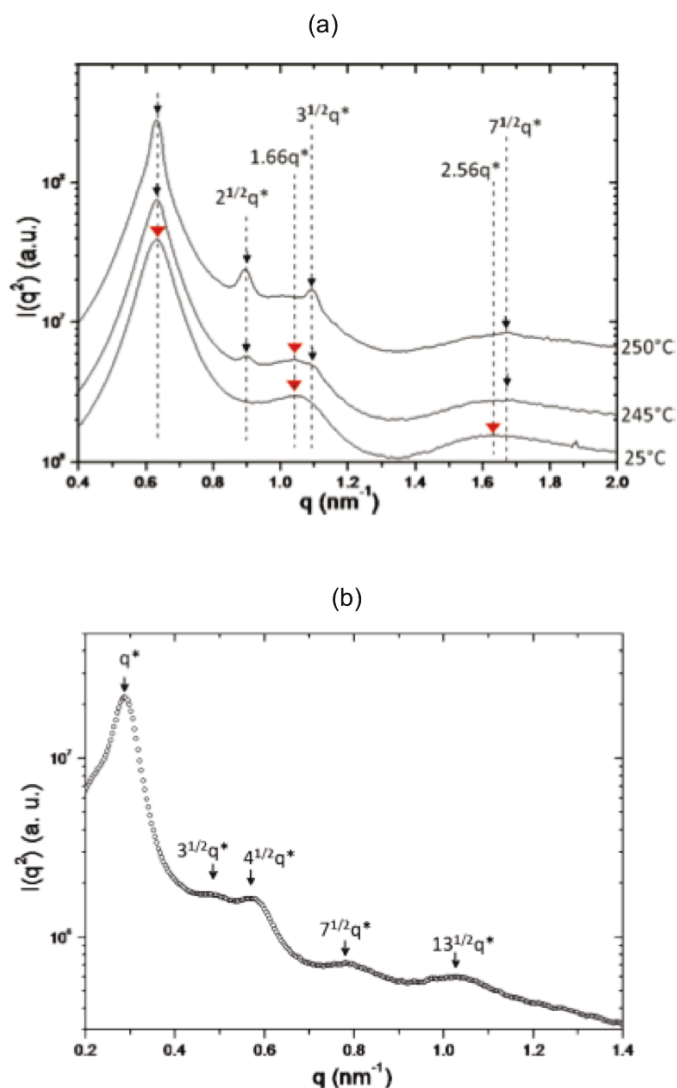


Figure VI.11. (a) Spectre SAXS du Mal7-*b*-PS(3700), présentant une organisation cylindrique hexagonale pour $T_{\text{recuit}} < 240^\circ\text{C}$ (flèches rouges) et une organisation cubique centrée pour $T_{\text{recuit}} > 240^\circ\text{C}$ (flèches noires) et (b) Spectre SAXS du Mal18-*b*-PS(3700) recuit thermiquement à 170°C pendant 24h. Extrait de [Ais 11].

2.1.2. Modification chimique de la chaîne de MH

K. Aissou et al. ont ensuite fonctionnalisé le Mal18 avec de la bipyridine (bipy) [Ais 11]. Les résultats d'auto-organisation du Mal18bipy-*b*-PS(3700) par recuit thermique à 170°C sont présentés par la figure VI.12.

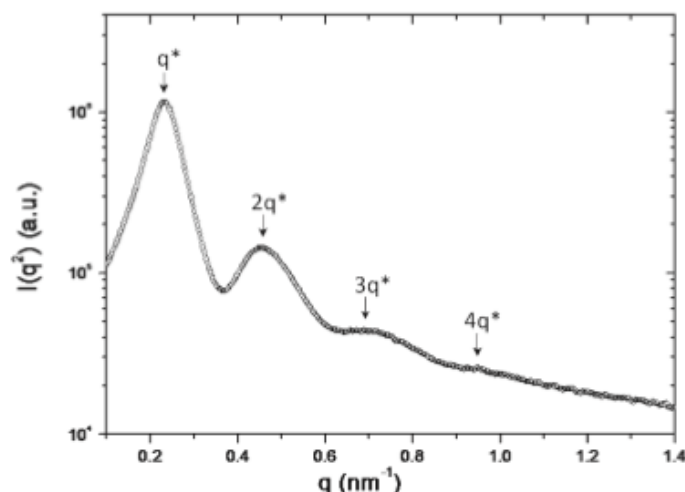


Figure VI.12. Spectre SAXS du Mal18bipy-*b*-PS(3700) recuit thermiquement à 170°C pendant 24h. Extrait de [Ais 11].

Le spectre SAXS du Mal18bipy-*b*-PS(3700), montre que le copolymère s'est auto-organisé suivant une morphologie lamellaire de dimension caractéristique $d = 26,2 \text{ nm}$ ($q=0,24 \text{ nm}^{-1}$). L'ajout de bipyridine au sein de la chaîne de Mal18 a donc permis de réaliser la transition du Mal18-*b*-PS(3700) d'une morphologie cylindrique hexagonale vers une morphologie lamellaire. Les liaisons hydrogènes réalisées entre les groupes pyridines et les molécules de maltoheptaose des chaînes environnantes permettent donc d'intensifier les interactions entre les blocs « rod », ce qui augmente la rigidité de la structure et stabilise la phase lamellaire.

2.1.3. Conclusion

L'ajout de bipyridine a donc permis d'augmenter « artificiellement » la valeur du paramètre de Maier-Saupe régissant les interactions intermoléculaires entre les blocs « rod » de maltoheptaose, ce qui a eu un effet direct sur le changement de morphologie de la phase organisée du copolymère qui passe d'une organisation cylindrique à une organisation lamellaire contrairement à l'augmentation de la longueur de Mal7 à Mal18 qui ne permet pas de stabiliser la phase lamellaire.

Dans la gamme des longueurs de chaînes qui nous intéresse, i.e. les chaînes courtes, le MH n'a donc pas, par lui-même une valeur du paramètre de Maier-Saupe suffisante pour stabiliser une morphologie lamellaire. Pour obtenir cette phase lamellaire, il est alors nécessaire d'ajouter une molécule supplémentaire permettant d'augmenter les interactions entre « rod ». En revanche, en

jouant sur la longueur de la chaîne MH, il est possible d'obtenir une large plage de taille des domaines de la phase hexagonale. Ainsi, la modification de la longueur du Mal permet d'obtenir un réseau dont la période peut varier de 10 nm (Mal7) à 20 nm (Mal18).

2.2. Lien entre longueur de chaîne et dimension du domaine de MH

2.2.1. Taille des domaines de MH

Aissou et al. ont obtenu pour le Mal7-*b*-PS(3700) une taille de domaine de 10 nm et pour le Mal18-*b*-PS(3700) une taille de domaine de 21,6 nm pour une même configuration du type hexagonale cylindrique. Par conséquent, l'augmentation de la taille des domaines est uniquement due à l'augmentation de la longueur de la chaîne de Mal (figure VI.13). En comparant les valeurs obtenues, il est donc possible d'avoir une estimation de la taille d'une unité de Mal et par multiplication la longueur des chaînes composées de X unités de Mal.

Un domaine est équivalent à deux chaînes de Mal-*b*-PS mises têtes bêtes. La différence de tailles entre les deux domaines est donc égale à deux fois la différence entre la longueur des chaînes Mal18 et Mal7. Donc $2 \times \text{Mal11} = 21,6 - 10 = 11,6$ nm. En faisant une règle de proportionnalité on peut obtenir un ordre de grandeur de la longueur du Mal7, $\text{Mal7} = 3,7$ nm. On retrouve ici la valeur de la longueur de la chaîne de MH estimée à 3,8 nm par le modèle sphère dure dans le cadre de structures « hockey puck » bicouches dans le chapitre IV.

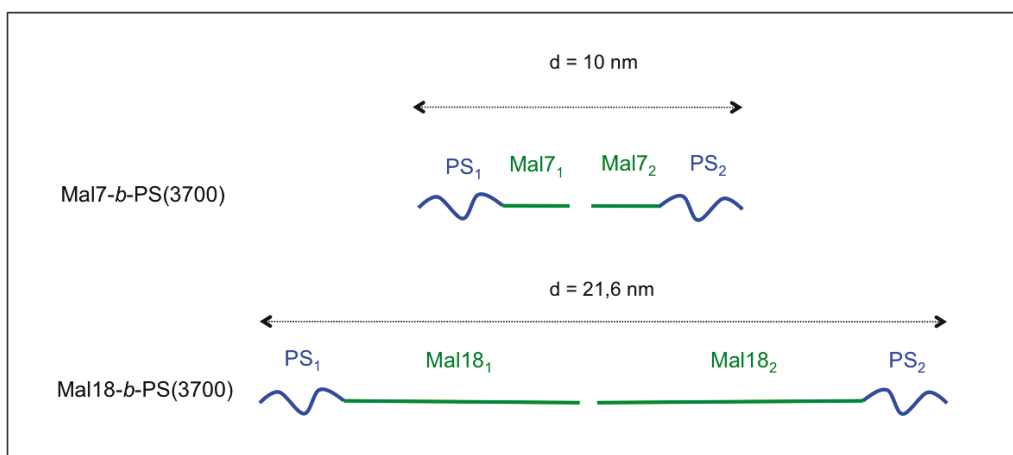


Figure VI.13. Représentation schématique des copolymères Mal7-*b*-PS(3700) et du Mal18-*b*-PS(3700) en configuration tête bête.

2.2.2. Rayon de giration théorique du maltoheptaose

Pour étudier la structure du maltoheptaose, composé de sept molécules de glucoses, il est possible de se référer aux études bien plus nombreuses réalisées sur l'amylose (polysaccharide de glucose). L'étude réalisée par Popov et al [Pop 09] détaille la structure cristalline de l'A-amylose. La figure VI.14 montre la structure sous forme d'hélice adoptée par l'A-amylose ainsi que ses dimensions caractéristiques.

La figure VI.14 montre que l'A-amylose sous forme cristalline adopte une configuration en hélice avec 6 glucoses par tour. Si le maltoheptaose adoptait au sein des films auto-organisés une configuration cristalline, le maltoheptaose étant constitué de 7 glucoses, la chaîne réaliserait à peine un tour de spire. Dans ces conditions, d'après les dimensions indiquées sur la figure VI.4, la longueur de la chaîne n'excéderait pas les 1,2 nm. Or, ces dimensions sont bien inférieures aux tailles des domaines observées pour le MH au sein des films ($Mal7 \approx 3,7$ nm), le MH ne se trouve donc pas sous forme cristalline au sein du film auto-organisé de MH-*b*-PS mais sous une forme beaucoup plus étirée.

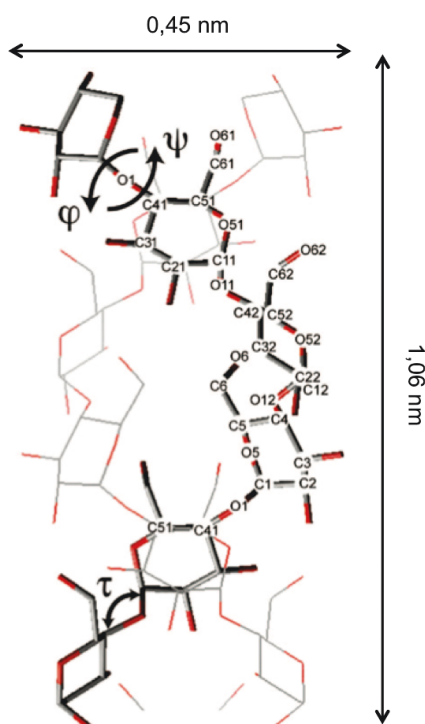


Figure VI.14. Représentation de la structure en hélice ou double hélice de l'A-amylose extraite de [Pop 09].

2.2.3. Impact de l'hydratation sur la chaîne de maltoheptaose

Compte tenu de la longueur de la molécule de maltoheptaose estimée expérimentalement, nous avons vu que le maltoheptaose ne pouvait pas se trouver sous sa forme cristalline en hélice mais sous forme amorphe. En effet, les travaux de simulation menés par U. Trommsdorff and I. Tomka sur la structure amorphe de l'amylose à sec [Trom 95a] et hydratée [Trom 95b] permettent de comprendre le rôle des molécules d'eau sur la structure de l'amylose et donc du maltoheptaose. Ces travaux ont montré que dans un premier temps la présence de molécules d'eau favorisait l'établissement de liaisons hydrogènes au sein de la molécule permettant d'augmenter son énergie de cohésion. Puis, à partir d'un certain seuil ($> 23\%$), le nombre de liaisons hydrogènes se formant entre l'amylose et les molécules d'eau vient concurrencer les liaisons hydrogènes intramoléculaires entraînant une diminution des interactions au sein de la chaîne. L'introduction de molécules d'eau en quantité suffisamment importante a donc un effet plastifiant sur la molécule d'amylose qui perd sa structure cristalline en hélice et s'allonge.

La longueur de Kuhn de l'amylose a été déterminé égale à $0,44 \text{ nm}$ [Küh 06]. Nous avons estimé expérimentalement, la longueur de la chaîne de maltoheptaose à $3,7 \text{ nm}$. Le maltoheptaose étant constitué de 7 unités de glucoses, pour atteindre une telle taille, la chaîne de maltoheptaose doit être au sein des films de MH-*b*-PS complètement étirée, puisque $0,45 \times 7 = 3,2 \text{ nm}$. A cette taille doivent s'ajouter des effets d'augmentation du volume dû à la présence d'eau dans le réseau.

3. Effet du changement de la longueur de la chaîne de PS sur la morphologie des films de MH-*b*-PS auto-organisés

3.1. Morphologie des films de MH-*b*-PS auto-organisés

3.1.1. Effet de la longueur de la chaîne de PS sur la morphologie des films

Fort du résultat d'auto-organisation obtenu pour le MH-*b*-PS(4500 g/mol), des systèmes de même nature mais avec des masses molaires différentes de PS ont été synthétisés au sein du laboratoire par I.Otsuka. Ainsi, deux autres copolymères de masses molaires réduites en polystyrène ont été réalisés : le MH-*b*-PS(2400 g/mol) et le MH-*b*-PS(1250 g/mol).

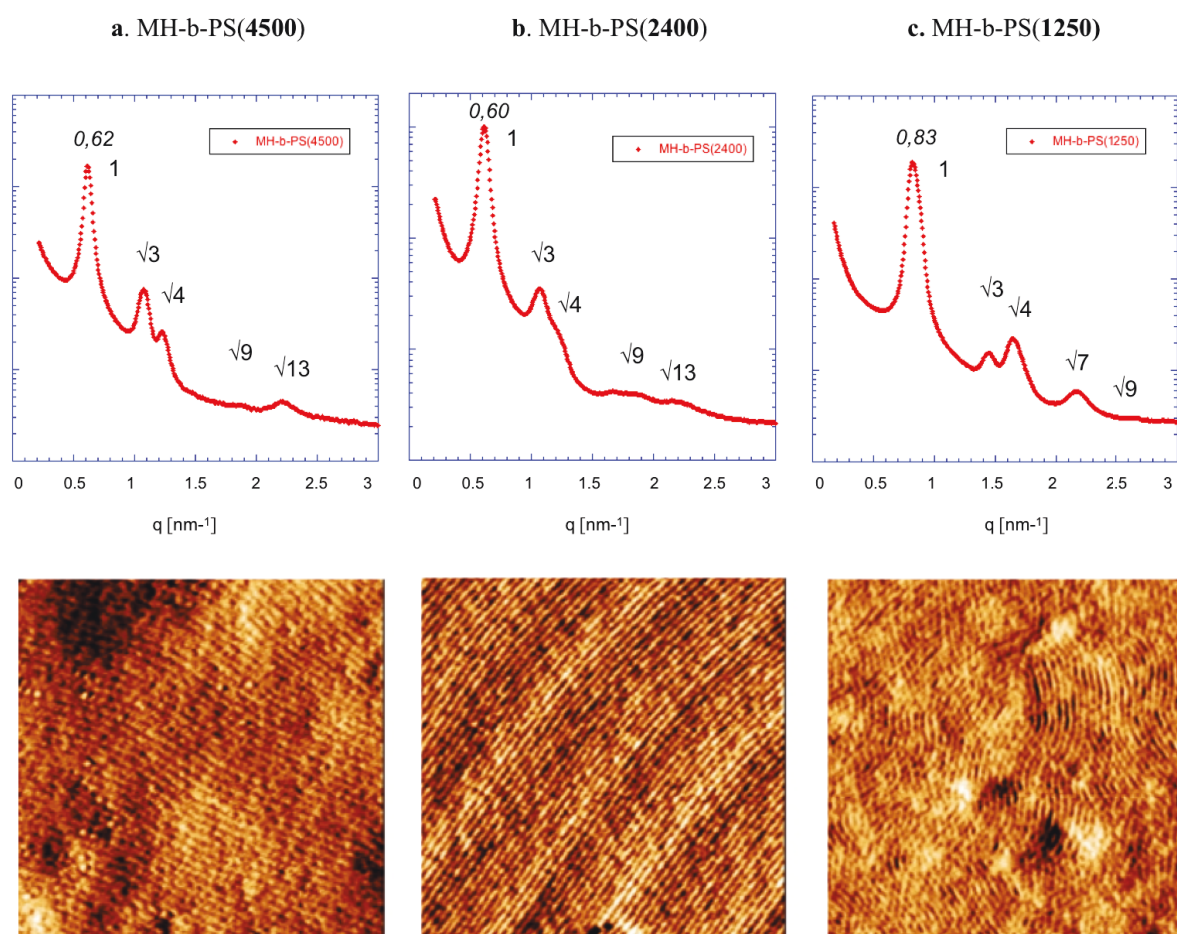


Figure IV.15 : Spectre SAXS et image AFM (500 nm×500nm) des films de MH-*b*-PS avec différentes masses molaires du PS. (a) MH-*b*-PS(4500 g/mol) (b) MH-*b*-PS(2400 g/mol) et (c) MH-*b*-PS(1250 g/mol).

Les films minces de ces deux copolymères ont été réalisés en utilisant le même procédé de recuit sous vapeur de solvant que pour le MH-*b*-PS(4500) (voir chapitre II) pour une composition du solvant liquide identique de 40% Eau / 60% THF. Les spectres de diffusion par rayons X obtenus par mesure SAXS et les images AFM de ces films sont présentés en figure VI.15 pour les trois masses molaires du PS.

La Figure VI.15 montre que les deux nouveaux systèmes sont capables de s'auto-organiser et qu'ils présentent, comme le MH-*b*-PS(4500), une auto-organisation du type cylindrique hexagonale. La diminution de la masse molaire du polystyrène d'un facteur 4 n'a pas permis d'obtenir une morphologie lamellaire du copolymère, le copolymère demeure en configuration cylindrique hexagonale.

De plus, la diminution de la longueur de la chaîne de PS de PS(4500 g/mol) à PS(2400 g/mol) n'entraîne pratiquement pas de changement au niveau de la morphologie des films puisque dans les deux cas on obtient une organisation cylindrique hexagonale caractérisée par une dimension de 10,1 nm pour le MH-*b*-PS(4500) et de 10,4 nm pour le MH-*b*-PS(2400). La réduction pratiquement par deux de la masse molaire de la chaîne de PS n'a donc pas d'impact sur la morphologie des films et la taille des domaines. En revanche, la réduction de nouveaux par deux de la masse molaire de la chaîne de PS qui passe de PS(2400 g/mol) à PS(1250 g/mol) a elle un impact sur la dimension du réseaux puisque que l'on obtient une dimension caractéristique de 7,5 nm.

Tableau VI.3. Caractéristiques de la phase auto-organisée des copolymères MH-*b*-PS en fonction de la fraction volumique des blocs.

	Organisation	d (nm)	f_{MH}	f_{PS}
MH(1150)-b-PS(4500)	HEX	10.1	0.15	0.85
MH(1150)-b-PS(2400)	HEX	10.4	0.23	0.77
MH(1150)-b-PS(1250)	HEX	7.5	0.38	0.61

Le tableau VI.3 montre les valeurs des fractions volumiques calculées sans présence de solvant pour les trois tailles de chaîne de PS. On observe que la diminution de la chaîne de PS conduit peu à peu vers un équilibre entre la fraction volumique du bloc de PS et de MH. D'autant plus, que la fraction volumique du MH présentée dans le tableau VI.3 est sous estimée par rapport à la fraction volumique réelle, puisque nous avons montré dans les chapitres précédents que la fraction

volumique du MH variée de façon importante en condition de recuit sous solvant en fonction de la quantité d'eau présente dans la vapeur. Dans ces conditions, d'après les considérations sur l'impact de la fraction volumique sur la morphologie des phases présentées en introduction, il aurait été attendu que le copolymère MH-*b*-PS(1250) qui dispose probablement en condition réelle d'une fraction volumique en MH d'au moins 0,5 adopte une configuration lamellaire. Or, les diagrammes de phase théoriques établis par Li et al. [Li 01] pour un système « rod-coil » (figure VI.16) montrent que par rapport au système « coil-coil » la limite entre la phase cylindrique et la phase lamellaire se déplace vers une fraction volumique en « rod » plus élevée que la fraction volumique en « coil » équivalente. L'obtention d'une morphologie hexagonale dans le cas du MH-*b*-PS(1250) confirme donc la prédiction théorique du déplacement de la transition cylindrique/lamellaire dans le cas d'un copolymère « rod-coil » vers une fraction volumique du rod plus importante.

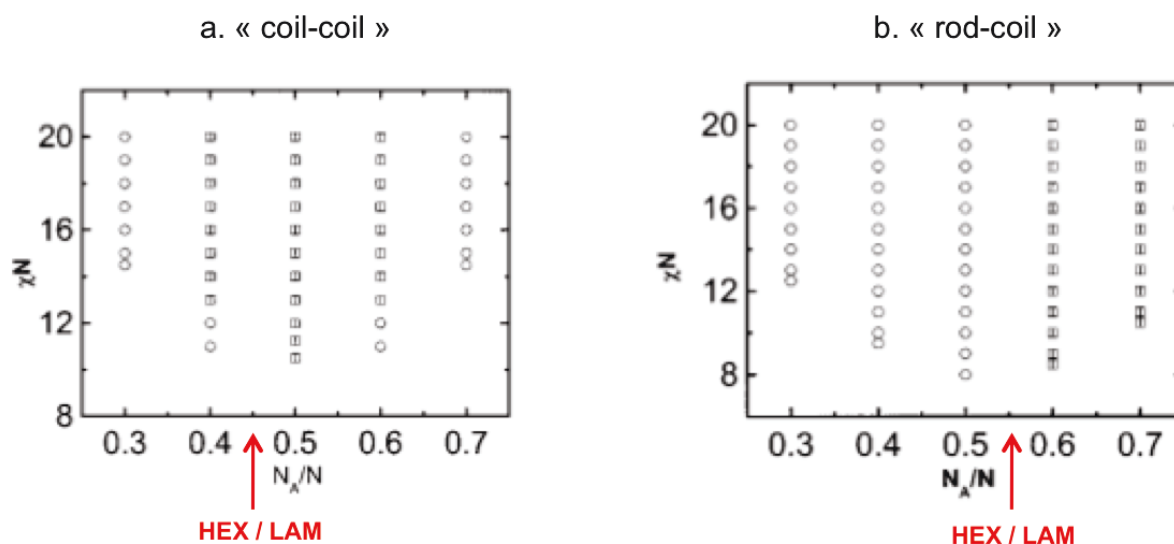


Figure VI.16. Diagrammes de phase théoriques établis pour un copolymère dibloc du type (a) coil-coil et (b) rod-coil, avec A le bloc rod. Extrait de [Li 01].

3.1.2. Confirmation de la valeur élevée de l'incompatibilité du MH-*b*-PS

En diminuant la taille du PS jusqu'au PS(1250), nous avons réalisé un copolymère de MH-*b*-PS présentant un degré de polymérisation totale de 20 et obtenu une résolution de 7,5 nm. Il s'agit là du copolymère le plus résolu de la littérature. Nous montrons donc que le MH-*b*-PS est un système présentant une capacité d'auto-organisation inédite permettant d'atteindre une période du motif parmi les plus petite jamais obtenue (voir tableau VI.4).

Tableau VI.4. Résumé des copolymères diblocs les mieux résolus de la littérature.

	Période minimale (nm)	Morphologie	Références
Maltoheptaose-<i>b</i>-Polystyrène	7,5	Hex	×
Maltoheptaose-<i>b</i>-Poly(triméthylsilystyrène)	10	Hex	[Cus 12a]
Poly(triméthylsilystyrène)-<i>b</i>-Poly(lactide)	12-15	Lam/Hex	[Cus 12b]
Poly(diméthylsiloxane)-<i>b</i>-Poly(lactide)	15-20	Hex/bcc	[Pit 13]
Poly(cyclohexylethylène)-<i>b</i>-poly(méthylméthacrylate)	15	Lam	[Ken 14]
Polystyrène-<i>b</i>-Poly(2-ethyl-2-oxazoline)	20	Hex	[Kem 13]

Grâce aux mesures réalisées au cours de cette thèse nous avons pu montrer à plusieurs reprises que ce copolymère disposé d'une nature « rod-coil ». La prise en compte du rôle du paramètre de Maier-Saupe μ dans le processus d'auto-organisation du copolymère a donc une légitimité. Cependant, à défaut d'une estimation de la valeur de ce paramètre nous avons pu constater qu'il était tout de même insuffisant pour stabiliser la phase lamellaire dans le cas des chaînes courtes et moyennes de Mal (au moins jusqu'à $N=18$). On pourrait donc dire que le MH-*b*-PS se caractérise plutôt par une structure semiflexible-flexible.

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé une valeur du paramètre d'incompatibilité du MH-*b*-PS de 0,58. Bien que la méthode d'obtention de cette valeur nécessiterait une investigation plus poussée nous pouvons tout de même mettre la valeur obtenue en perspective avec les résultats d'auto-organisation du MH-*b*-PS. Ainsi, la valeur de 0,58, donne pour les trois copolymères MH-*b*-PS(4500), MH-*b*-PS(2400) et MH-*b*-PS(1250) une valeur respective du produit χN de 29, 18 et 11. On obtient trois valeurs qui sont toutes supérieures au critère de micro-séparation $\chi N > 10,5$ (ou $\chi N > 8$ prévision théorique pour les systèmes du type rod-coil [Mul 96, Li 01]). En effet, dans le cas de ce copolymère capable de s'auto-organiser avec un degré de polymérisation d'au moins 20, le paramètre d'incompatibilité doit être au moins supérieur à 0,52 (si $\chi N > 10,5$) ou 0,4 (si $\chi N > 8$) pour satisfaire le critère de micro-séparation de phase. La valeur de 0,58 n'est donc pas une valeur aberrante.

3.2. Modèle asymétrique de la chaîne de PS au sein d'un copolymère amphiphile

3.2.1. Rayon de giration théorique du PS

Le PS fait parti des polymères dit « coil », c'est-à-dire que les énergies en jeu au sein de la molécule lui confèrent une grande flexibilité lui permettant de s'enrouler sur lui-même et d'acquérir une conformation du type pelote ou comportement dit de chaîne de gaussienne.

Le rayon de giration des polymères dit à chaîne flexible est exprimé par la relation [Ter 02] :

$$R_g^2 = \frac{1}{3} L_p L_c \left(1 - \frac{3L_p}{L_c} + \dots \right) \underset{1^{er} \text{ ordre}}{=} \frac{1}{3} L_p L_c \quad (1)$$

avec L_p la longueur de persistance et L_c la longueur de contour.

La longueur de persistance L_p d'un polymère est la longueur typique sur laquelle le polymère maintient sa forme malgré les déformations dues à l'agitation thermique. Cette longueur est égale à la moitié de la longueur de Kuhn b du polymère. La longueur de Kuhn représente la taille d'un monomère estimé à partir de la longueur des liaisons qui le composent et de leurs angles. La longueur de contour L_c est la longueur étirée maximale du polymère. Elle est égale à la longueur de Kuhn multiplié par le degré de polymérisation N du polymère.

Le rayon de giration du PS au 1^{er} ordre peut donc s'exprimer par :

$$R_g^2 \underset{1^{er} \text{ ordre}}{=} \frac{Nb^2}{6} \quad (2)$$

Dans le cas de chaînes dites « rod », c'est-à-dire que les liaisons qui composent le polymère sont plus raides car elles ont moins de degrés de liberté. Le polymère adopte donc une conformation plus rigide qui limite son enroulement sur lui-même. A degrés de polymérisation égal une chaîne « rod » aura un rayon de giration plus important qu'une chaîne « coil » car elle sera plus étirée. Le rayon de giration d'une telle chaîne est donné par

la relation [Ter 02] :

$$R_g^2 = \frac{1}{12} L_c^2 \left(1 - \frac{L_c}{5L_p} + \dots \right)_{1^{er} \text{ ordre}} = \frac{L_c^2}{12} \quad (3)$$

Le rayon de giration de ces chaines rigides au 1^{er} ordre en fonction de la longueur de Kuhn est donc :

$$R_g^2_{1^{er} \text{ ordre}} = \frac{N^2 b^2}{12} \quad (4)$$

3.2.2. Comparaison entre les dimensions expérimentales et théoriques

Nous avons réalisé l'auto-organisation du MH-*b*-PS pour trois longueurs de chaîne du PS, PS(4500), PS(2400) et PS (1250). Pour les trois copolymères, la morphologies obtenues est cylindrique hexagonale. On aurait attendu que la réduction progressive de la masse molaire du PS entraine une réduction progressive de la taille des domaines de la phase organisée. Or, les résultats expérimentaux présentés dans le tableau VI.5 montre que la taille des domaines ne varie pratiquement pas entre le MH-*b*-PS(4500) et le MH-*b*-PS(2400), par contre on constate une forte diminution de la taille pour le MH-*b*-PS(1250).

Tableau VI.5. Dimensions caractéristiques des copolymères MH-*b*-PS pour les différentes longueurs de PS en nm (bleu). Estimation théorique de la longueur de la chaîne de PS en nm (rouge).

	Organisation	d _{exp}	L _{MH-b-PS}	L _{PS} si flexible	L _{PS} si rigide
MH-b-PS(4500) : N_{PS} = 43	HEX	10.1	5,05	1.1	5.2
MH-b-PS(2400) : N_{PS} = 23	HEX	10.4	5,2	0.8	2.8
MH-b-PS(1250) : N_{PS} = 12	HEX	7.5	3,75	0.6	1.45

Le MH étant inchangé entre les trois copolymères, on considère que l'impact sur la taille des domaines est principalement dû au comportement de la chaîne de PS. Les estimations théoriques des longueurs de chaîne du PS sont réalisées à partir d'une valeur de longueur de Kuhn b = 0,20 nm, déterminée par Wignall et al. [Wig 74]. Il semble donc que malgré la réduction de la masse molaire du PS, la longueur de la chaîne de PS reste pratiquement constante pour le MH-*b*-PS(4500) et le MH-*b*-PS(2400) et diminue fortement pour le MH-*b*-PS(1250). Or, l'estimation théorique de la longueur de la chaîne de PS suivant le modèle de la pelote statistique (tableau

IV.2) montre que la réduction du degrés de polymérisation de 43 à 23 puis 12 devrait entrainer une réduction progressive de la longueur de la chaine de PS de 1,1 nm à 0,8 nm puis 0,6 nm ce qui n'est pas ce qu'on observe. Le modèle rigide, lui permettrait d'expliquer la brutale diminution de la longueur de la chaine de PS entre le MH-*b*-PS(2400) et le MH-*b*-PS(1250) mais ne permet pas d'expliquer la stabilisation de la longueur du PS pour le MH-*b*-PS(4500) et le MH-*b*-PS(2400).

3.2.3. Modèle asymétrique de la chaine de PS

Nous avons vu que ni le modèle de pelote statistique, ni le modèle rigide ne permet de faire une description satisfaisante du comportement de la chaine de PS au sein du copolymère MH-*b*-PS. Afin d'obtenir une description plus fidèle du comportement réel de la chaine de PS, nous proposons de prendre en compte son environnement. En effet, d'un côté la chaine de PS est reliée à la chaine de MH et de l'autre côté la chaine de PS est en contact avec une chaine de PS provenant d'un autre copolymère. La chaine de PS est donc soumise à ses extrémités à un environnement fortement asymétrique avec d'un côté un milieu hydrophile (MH) fortement répulsif pour le PS et de l'autre un milieu hydrophobe (PS) qui est lui fortement attractif pour la chaine de PS. Dans ces conditions, il est probable que le PS adopte une configuration moins dense du côté hydrophile et plus dense du côté hydrophobe. La figure IV.17 présente le modèle symétrique et asymétrique de la chaine de PS.

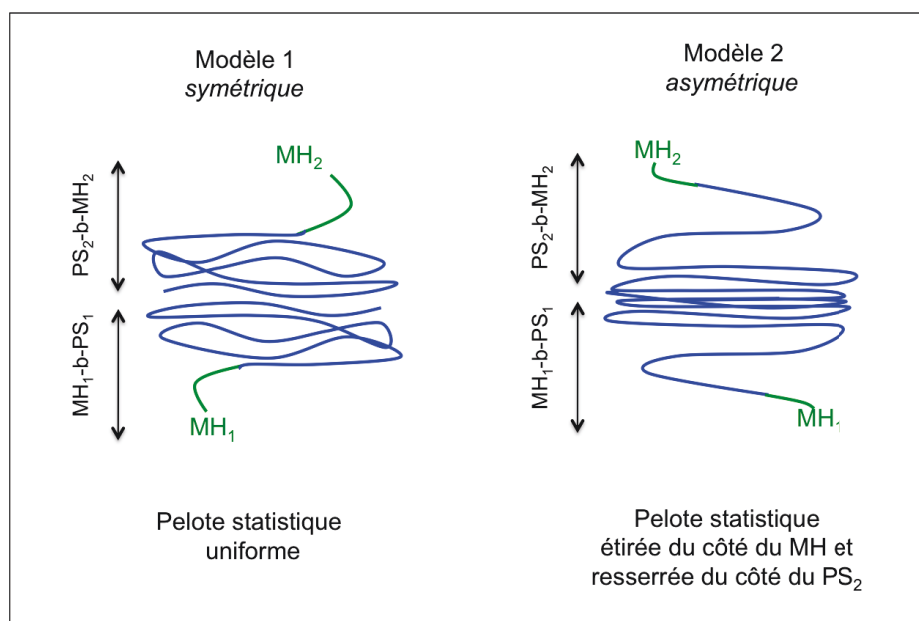


Figure VI.17. Représentation schématique de deux chaînes de PS têtes bêtes suivant une configuration symétrique ou asymétrique.

La figure VI.18 présente la disposition des chaînes de MH-*b*-PS suivant une configuration cylindrique en utilisant le modèle symétrique ou asymétrique de la chaîne de PS. Cette représentation permet de visualiser l'effet de la réduction du degrés de polymérisation de la chaîne de PS sur la taille du cylindre suivant l'utilisation du modèle symétrique ou du modèle asymétrique. Si on utilise le modèle symétrique pour représenter la chaîne de PS, on s'attend à une réduction progressive de la taille du cylindre comme montré dans le tableau VI.2. En revanche, l'utilisation du modèle asymétrique permet d'expliquer que la réduction du degrés de polymérisation du PS(4500) au PS(2400) n'a pratiquement aucun impact. En effet, la chaîne de PS est plus tassée à l'extérieur du cylindre puisqu'elle est en contact avec d'autres chaînes de PS, la réduction du degrés de polymérisation n'a donc qu'un effet minime sur le rayon de gyration de la pelote. Le tableau VI.2 montre que pour une pelote statistique uniforme la réduction de la longueur de la chaîne de PS de PS(4500) à PS(2400) entraîne une réduction de seulement 0,3 nm de la longueur de la chaîne, la réduction attendue pour une pelote plus reserrée doit être encore plus faible. Ensuite, plus on se rapproche du MH, plus la pelote est étendue, on comprend donc aisément que la réduction du degrés de polymérisation de PS(2400) à PS(1250) va avoir un impact beaucoup plus important sur la taille du cylindre.

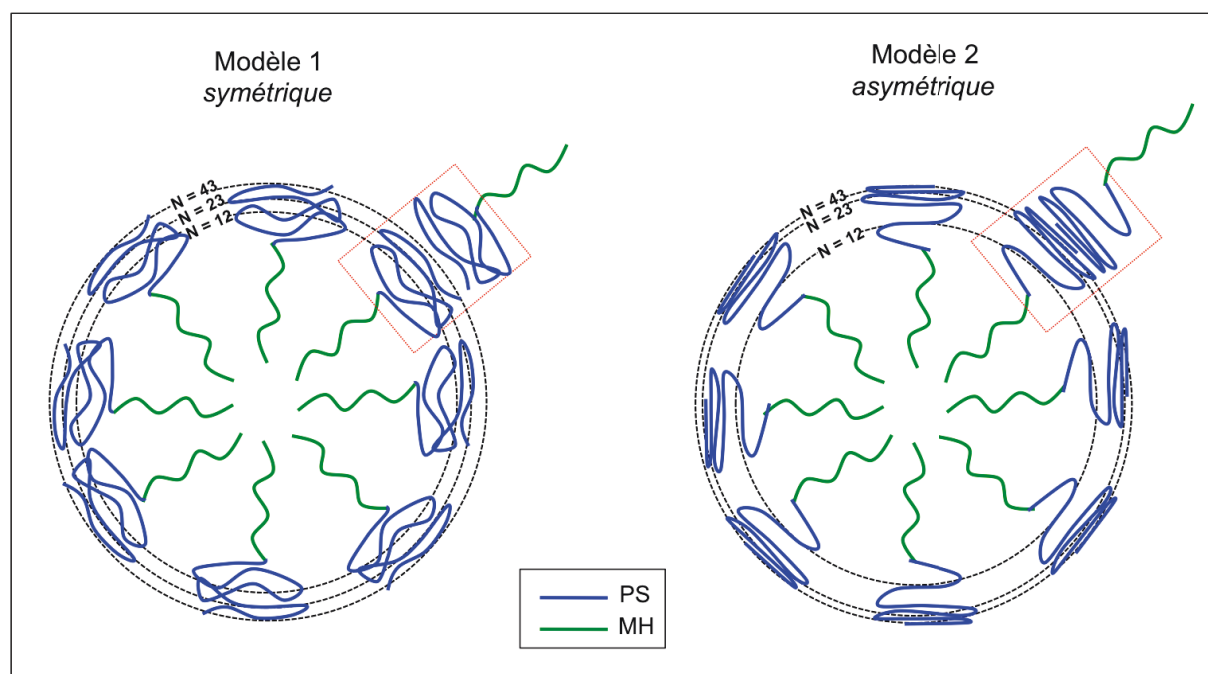


Figure VI.18. Représentation schématique des chaînes de MH-*b*-PS au sein de la phase organisée cylindrique suivant le modèle symétrique ou asymétrique de la chaîne de PS. L'évolution de la taille des cylindres en fonction du degré de polymérisation de la chaîne de PS est représentée par des cercles en pointillés.

4. Conclusion

A défaut d'avoir pu réaliser des mesures GISAXS in situ pour caractériser directement l'évolution de l'organisation du MH-*b*-PS au cours du SVA, les résultats indirects obtenus sur le MH-*b*-PS au cours de ce travail apportent tout de même un éclairage sur le mécanisme d'auto-organisation de MH-*b*-PS par recuit sous vapeur de solvant. Dans ce chapitre, nous montrons que la mise en place de l'organisation du MH-*b*-PS est le résultat d'une transition ordre-ordre. En effet, l'organisation sphérique de qualité moyenne obtenue pour un SVA 10% Eau / 90% THF peut-être considérée comme un état intermédiaire de transition vers l'organisation cylindrique qui est restée bloquée dans une morphologie sphérique pour cause d'insuffisance d'eau dans la vapeur de solvant. La modification des dimensions des sphères avant et après recuit 10% Eau / 90% THF montre que la transition de morphologie qui a lieu peut-être interprétée comme une transition « hockey puck » monocouche - « hockey puck » bicouches. Puis, si suffisamment d'eau est présente dans la vapeur, le MH continu de gonfler provoquant l'assemblage des « hockey puck » avec leurs premiers voisins aboutissant à la formation de cylindres. La morphologie courbe ou linéaire des cylindres est liée à l'équilibre entre Eau et THF dans la vapeur de solvant afin de maintenir une mobilité suffisante des chaînes de PS permettant la réorganisation linéaire des cylindres.

Puis, l'étude de l'influence de la longueur des chaînes de MH et de PS sur la morphologie des films a montré une grande stabilité de la phase cylindrique hexagonale, dont il est possible de faire varier la période d'au moins 21,6 nm à 7,5 nm en jouant sur la masse molaire du MH et du PS. Nous présentons donc un système, le MH-*b*-PS, capable d'atteindre une périodicité des domaines de 7,5 nm. L'impossibilité d'obtenir une phase lamellaire dans cette gamme de variation de la masse molaire des chaînes montre que le paramètre de Maier-Saupe caractérisant le MH est relativement faible. Il est alors nécessaire de réaliser une fonctionnalisation de la chaîne de MH pour augmenter les liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre les chaînes de MH et stabiliser la phase lamellaire. De plus, nous montrons que la chaîne de MH dispose au sein de la phase organisée du MH-*b*-PS d'une morphologie amorphe assez étirée tandis que l'environnement fortement asymétrique du PS avec d'un côté un milieu hydrophile et de l'autre un milieu hydrophobe entraîne une déformation de la pelote statistique formée par la chaîne du PS qui s'étire du côté du MH et se resserre du côté du PS.

Références bibliographiques

- [Ais 11] : K. Aissou, I. Otsuka, C. Rochas, S. Fort, S. Halila, R. Borsali, *Langmuir* 27, 4098 (2011).
- [Cus 12a] : J. D. Cushen, I. Otsuka, C. M. Bates, S. Halila, S. Fort, C. Rochas, J. A. Easley, E. L. Rausch, A. Thio, R. Borsali, C. G. Willson, C. J. Ellison, *ACS Nano* 6, 3424, 2012.
- [Cus 12b] : J. D. Cushen, C. M. Bates, E. L. Rausch, L. M. Dean, S. X. Zhou, C. G. Willson, C. J. Ellison, *Macromolecules* 45, 8722, 2012.
- [Gow 10] : E. B. Gowd, M. Böhme, M. Stamm, *Synchrotron Radiat. Polym. Sci.* 14, 012015, 2010.
- [Kem 13] : K. Kempe, K. L. Killops, J. E. Poelma, H. Jung, J. Bang, R. Hoogenboom, H. Tran, C. J. Hawker, U. S. Schubert, L. M. Campos, *ACS Macro Lett.* 2, 677, 2013.
- [Ken 14] : J. G. Kennemur, L. Yao, F. S. Bates, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* 47, 1411, 2014.
- [Kim 13] : S. Kim, G. Jeon, S. W. Heo, H. J. Kim, S. B. Kim, T. Chang, J. K. Kim, *Soft Matter* 9, 5550, 2013.
- [Küh 06] : F. Kühner, M. Erdmann, H. E. Gaub, *Phys. Rev. Lett.* 20, 218301, 2006.
- [Li 01] : W. Li, D. Gersappe, *Macromolecules* 34, 6783 (2001).
- [Mul 96] : M. Muller, M. Schick, *Macromolecules* 29, 8900 (1996).
- [Pit 13] : L. M. Pitet, S. F. Wuister, E. Peeters, E. J. Kramer, C. J. Hawker, E. W. Meijer, *Macromolecules* 46, 8289, 2013.
- [Pop 09] : D. Popov, A. Buléon, M. Burghammer, H. Chanzy, N. Montesanti, J.-L. Putaux, G. Potocki-Véronèse, C. Riekel, *Macromolecules* 42, 1167, 2009.
- [Smi 02] D.-M. Smilgies, P. Busch, D. Posselt, C. M. Papadakis, *Synchrotron Radiat. News* 15, 35, 2002.
- [Smi 09] D.-M. Smilgies, R. Li, Z. Di, C. Darko, C. M. Papadakis, D. Posselt, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1147, 2009, 1147.
- [Ter 02] : I. Tereoka, *Polymer solutions : An introduction to Physical Properties*, J. Wiley and Sons, 2002.
- [Tir 11] : R. Tiron, C. Couderc, J. Pradelles, J. Bustos, L. Pain, C. Navarro, S. Magnet, G. Fleury, G. Hadziioannou, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29, 06F206, 2011.
- [Trom 95a] : U. Trommsdorff, I. Tomka, *Macromolecules* 28, 6128, 1995.
- [Trom 95b] : U. Trommsdorff, I. Tomka, *Macromolecules* 28, 6138, 1995.
- [Wig 74] : G. D. Wignall, J. Schelten, D. G. H. Ballard, *J. Appl. Cryst.* 7, 190, 1974.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude des mécanismes d'auto-organisation du copolymère à blocs hybride MH-*b*-PS. Nous avons pu montrer que l'association d'un bloc synthétique avec un bloc saccharidique dans le but de synthétiser un copolymère à blocs hautement incompatible était une stratégie pertinente. En effet, nous avons démontré que cette approche permettait d'obtenir des copolymères capables de s'auto-organiser en réseaux dont la période peut être réduite jusqu'à au moins 7,5 nm.

L'étude des mécanismes d'auto-organisation du MH-*b*-PS a mis en évidence les limites du recuit thermique pour ce type de copolymère composé d'un bloc saccharidique dont les températures de transition vitreuse et de dégradation sont très proches. En revanche, nous avons pu mettre en lumière l'efficacité du recuit sous vapeur de solvant pour organiser le MH-*b*-PS. Le recuit sous vapeur de solvant a l'avantage pour ce type de copolymère de s'affranchir des températures de dégradation mais aussi de contrôler indépendamment, grâce à un mélange de solvant Eau/THF, la solubilité de chacun des blocs du copolymère. Nous avons ainsi montré que la quantité d'eau présente dans le mélange Eau/THF du solvant utilisé pour le recuit du copolymère avait un impact sur le volume des phases et donc sur la morphologie finale de la phase organisée. Ainsi, un solvant qui contient une quantité insuffisante d'eau ne permet pas l'établissement de la phase organisée cylindrique hexagonale. Celle-ci reste sphérique car l'augmentation du volume du bloc de maltoheptaose causée par l'absorption d'eau n'est pas suffisante. Le contrôle de l'absorption d'eau par le bloc saccharidique est donc un élément essentiel pour déterminer le type d'organisation finale du copolymère.

Les études menées par rayons-X sur l'organisation du copolymère MH-*b*-PS ont montré les limites de l'utilisation de la mesure SAXS pour caractériser l'organisation des films minces de copolymères compte tenu des conditions expérimentales de préparation des échantillons pour ce type de mesure. La mesure GISAXS est l'outil indispensable pour réaliser la caractérisation morphologique des films minces. Les mesures réalisées par GISAXS ont permis de mettre en évidence une déformation du réseau hexagonal des cylindres horizontaux qui s'organisent en réalité suivant une maille du type rectangulaire centrée.

Au cours de ce travail, nous avons mis en place une approche inédite de caractérisation par QCM-D de l'absorption de solvant par le film de copolymère au cours du traitement sous vapeur de solvant. Cette technique permet d'une part, d'avoir accès à la quantité totale de solvant absorbée

par le film au cours du traitement et, d'autre part, de mesurer la viscoélasticité du film. Ainsi, dans le cas du MH-*b*-PS, les mesures par QCM-D réalisées sur les films minces ont permis de quantifier la quantité de solvant absorbée par le film en fonction de la composition de la vapeur de solvant et de montrer le lien entre la viscoélasticité du film et la nature sphérique ou cylindrique de l'organisation du copolymère offrant ainsi un outil de caractérisation de la morphologie du film.

L'étude en solution du MH-*b*-PS a été effectuée dans le but de déterminer la valeur du paramètre d'incompatibilité χ du MH-*b*-PS. Cependant, du fait de la très forte incompatibilité du MH-*b*-PS, l'étude en solution du copolymère n'a pas permis la détermination de la valeur du paramètre d'incompatibilité χ du MH-*b*-PS. Nous proposons tout de même une estimation de la valeur de ce paramètre à 0,58 par une approche détournée qui nécessiterait cependant de mener une étude plus approfondie pour confirmer la validité de cette méthode. L'étude de la structure du MH-*b*-PS en solution suggère une organisation du copolymère en solution sous forme de structures dites « hockey puck » qui ont été prédites théoriquement pour des copolymères du type « rod-coil ». Finalement, l'obtention en solution d'une phase organisée du MH-*b*-PS de qualité cristallographique a montré le potentiel d'auto-organisation de ce copolymère si les conditions optimales d'auto-organisation sont mises en œuvre.

Un mécanisme d'auto-organisation du MH-*b*-PS par recuit sous vapeur de solvant du type transition ordre-ordre a été esquissé. Nous montrons que le gonflement du MH par l'eau contrôle ce mécanisme en provoquant tout d'abord une transition « hockey puck » monocouche – « hockey puck » bicouches puis pour une quantité d'eau suffisante, l'assemblage des structures « hockey puck » sous forme de cylindres. Pour finir, la modification des longueurs des chaînes de MH et de PS du copolymère MH-*b*-PS a montré que la phase cylindrique hexagonale est la phase majoritaire du MH-*b*-PS car les interactions entre les chaînes de MH sont trop faibles pour stabiliser une phase lamellaire. Nous avons montré que le MH-*b*-PS était encore capable de s'auto-organiser avec un PS de masse molaire 1250 g/mol permettant ainsi d'atteindre une périodicité de 7,5 nm et donc une résolution sub-10 nm.

Perspectives

Nous avons pu démontrer les capacités d'auto-organisation du MH-*b*-PS, qui est donc capable d'atteindre des résolutions pouvant rivaliser avec les techniques actuelles de structuration des matériaux. Cependant, pour pouvoir exploiter ces copolymères dans des applications de type lithographie, il est nécessaire de pouvoir éliminer une des deux phases du copolymère pour pouvoir obtenir un masque. L'élimination par voie chimique ou par voie physique (gravure par plasma) est une problématique qui a été abordée mais qui va devoir faire l'objet d'études plus approfondies. En effet, le gonflement par l'eau du MH, l'accessibilité des sites de réaction mais aussi la faible sélectivité entre les polymères vis à vis du procédé de gravure par plasma rendent difficile l'élimination d'une des phases. Des modifications de la nature des polymères ont été envisagées et sont en cours d'étude en remplaçant par exemple le PS par du PDMS afin de rendre le bloc synthétique plus résistant à la gravure plasma.

Le contrôle de l'orientation de la phase organisée du copolymère est un élément essentiel pour pouvoir réaliser des structures verticales (cylindres verticaux, tranchées) indispensables pour les applications en lithographie. L'obtention d'une phase auto-organisée de type cylindres verticaux nécessite une fonctionnalisation de la surface du substrat. Faute de temps, cette étude n'a pas pu être réalisée au cours de cette thèse et reste donc à faire dans le but d'étendre le potentiel de ce type de copolymère.

Par ailleurs, l'organisation de haute qualité du MH-*b*-PS obtenue en solution montre qu'il est possible d'améliorer la qualité de l'organisation des films de MH-*b*-PS. Cette amélioration pourra vraisemblablement être réalisée grâce à l'amélioration du procédé de traitement du copolymère sous vapeur de solvant, en mettant par exemple en place un système permettant d'injecter les vapeurs de solvant indépendamment dans la chambre où sera placé le copolymère, avec contrôle de la pression, de la température et présence d'un dispositif QCM-D permettant de suivre en temps réel la cinétique d'absorption du solvant par le copolymère. De plus, des mesures GISAXS in-situ complèteraient notre compréhension du mécanisme d'auto-organisation du copolymère.

Etude de l'auto-organisation du copolymère diblocs biosourcé hautement incompatible : le Maltoheptaose-*b*-Polystyrène

Dans un contexte de miniaturisation à l'extrême des composants électroniques, les copolymères à blocs apportent une réponse technologique alternative aux procédés conventionnels de structuration des matériaux par lithographie. Parmi les défis à relever, l'obtention de systèmes de copolymères suffisamment résolus demeure un élément essentiel pour que cette technique puisse offrir une réelle alternative pour la lithographie sub-20 nm. Nous montrons au travers de l'exemple du maltoheptaose-*b*-polystyrène (MH-*b*-PS) que les copolymères biosourcés ont la capacité d'atteindre une résolution sub-10 nm grâce à l'association d'un bloc hydrophile (l'oligosaccharide) et d'un bloc hydrophobe (le polystyrène). Les études par AFM, SAXS et GISAXS réalisées sur les films de MH-*b*-PS ont permis de montrer que le recuit sous vapeur de solvant est plus efficace que le recuit thermique pour organiser ce type de copolymère, composé d'un bloc sensible à la dégradation thermique. Ensuite, une étude inédite du recuit sous vapeur de solvant par QCM-D (Micro-balance à quartz avec mesure de dissipation) a été présentée et a démontré la capacité de cette technique à caractériser la quantité de solvant absorbée par le film au cours du traitement ainsi que l'évolution de la viscoélasticité du film permettant ainsi d'obtenir des informations indispensables à la compréhension du mode d'action du recuit sous vapeur de solvant. Finalement, l'étude en solution de ce copolymère ainsi que l'impact de la longueur des chaînes des deux blocs sur la morphologie des films auto-organisés permettra de mieux comprendre à l'échelle de la chaîne de polymère le comportement spécifique du MH-*b*-PS.

Mots clefs : copolymère diblocs, copolymère biosourcé, auto-organisation, recuit sous vapeur de solvant.

Study of the self-assembly process of the high incompatible sugar-based diblock copolymer: Maltoheptaose-*b*-Polystyrene

The constant desire of size reduction in nanoelectronic leads to develop processes, able to pattern materials at the sub-10 nm scale. In this context, self-assembling block copolymers are promising materials offering an alternative method to conventional lithography techniques. Currently, one of the major challenges in this field is to find copolymers that could address sub-10 nm pattern size in order to provide a competitive process. In this thesis, we studied the maltoheptaose-*b*-polystyrene (MH-*b*-PS) and we showed that these kinds of sugar-based copolymers are able to self-assemble on a sub-10 nm scale thanks to the combination of a hydrophilic block (sugar) and a hydrophobic block (polystyrene). The AFM, SAXS and GISAXS studies realized on the MH-*b*-PS films showed that for this kind of copolymer whose one of the block is easily degraded with temperature, the solvent annealing is more efficient than the thermal annealing to self-assemble the copolymer. Then, an original study of the solvent annealing by QCM-D (Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring) evidenced that this technique is able to characterize the viscoelasticity of the film and the amount of solvent absorbed by the copolymer during the solvent treatment. These useful measurements allowed to improve our understanding of the poorly known solvent annealing mechanism. To finish, we performed a study of the copolymer in solution and a study of the impact of the chain length on the morphology of the film and were able to highlight the specific behavior of this copolymer at the level of the polymer chain.

Key words : diblock copolymer, sugar-based copolymer, self-assembly, solvent vapor annealing.